REAKTIONEN VON PHOSPHOR-STICKSTOFF-YLIDEN DER KOORDINATIONSZAHL 2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wilhelm Flick
aus ~~Oldenburg/Oldbg~~ Göttingen.

Göttingen 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0016

REAKTIONEN VON PHOSPHOR-STICKSTOFF-YLIDEN DER KOORDINATIONSZAHL 2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wilhelm Flick
aus ~~Oldenburg/Oldbg.~~
Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. O. Glemser

Korreferent: Prof. Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 12.2.1976

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Arbeitskreis von Herrn Dr. E. Niecke am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1973 bis November 1975 angefertigt.

Herrn Dr. E. Niecke danke ich für sein unermüdliches Interesse und seine intensive Betreuung.

Herrn Professor Dr. O. Glemser schulde ich Dank für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Dem technischen Personal des Hauses danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft.

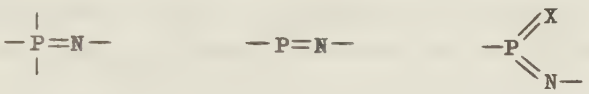
Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.1	Bisher bekannte P(III)-Verbindungen der Koordinationszahl 2	3
2.2	Bisher durchgeführte Versuche zur Darstellung von P(V)-Verbindungen der Koordinationszahl 3	7
3.	Aminodifluorphosphane und Diaminofluorphosphane als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Phospha(III)azenen	9
3.1	N-Trimethylsilyl- und N-t-Butyl-substituierte Phospha(III)azene	12
3.2	Dimerisation von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$	16
3.3	Experimenteller Teil	18
3.4	Spektroskopischer Teil	24
4.	Reaktionen der Phospha(III)azene	36
4.1	Solvolysereaktionen mit Alkoholen und Thioalkoholen	37
4.1.2	Experimenteller Teil	40
4.1.3	Spektroskopischer Teil	45
4.2	Umsetzungen mit O_2, N_2O_3, R_2SO, S_8	47
4.3	Umsetzungen mit CH_2N_2 und $(CF_3)_2CN_2$	50
4.4	Experimenteller Teil	52
4.5	Spektroskopischer Teil	57
5.	Zur Synthese von Phospha(V)diazenen, Phosphor(V)-Verbindungen der KZ 3	61

5.1	Umsetzungen von Phospha(III)azenen mit Silylazid und Alkylaziden	62
5.1.1	Zur Struktur von $(Me_3Si)_2N-P[=NSiMe_3]_2$	66
5.1.2	Hydrolyse von $(Me_3Si)_2N-P[=NSiMe_3]_2$	68
5.2	Azidaddukte der Phospha(V)diazene	71
5.3	Experimenteller Teil	74
5.4	Spektroskopischer Teil	80
6.	Umsetzungen von Aminoiminothiophosphoran und Phospha(V)diazenen mit CH_2N_2	85
6.1	Experimenteller Teil	87
6.2	Spektroskopischer Teil	89
7.	Ausführung der Messungen	92
8.	Zusammenfassung	93
9.	Literaturverzeichnis, Veröffentlichungen, Vorträge	95

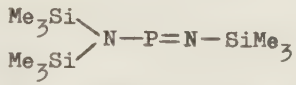
1. Einleitung

Vierfach koordinierte Phosphor-Stickstoffverbindungen vom Typ I sind als Phosphazene, Iminophosphorane, Phosphornitride oder Phosphoranylidene seit langem bekannt [1-4], hingegen wurden monomere kovalente Verbindungen des dreibindigen Phosphors der KZ 2 und des fünfbindigen Phosphors der KZ 3 mit dem Strukturmerkmal eines Phosphazens - Typ II bzw. III -, in denen Phosphor formal p_π-p_π -Bindungen zur Bindungsbildung betätigt, erstmals im Rahmen dieser Arbeit isoliert.



I II III

Ausgehend von der Synthese des Bis(trimethylsilyl)aminotrimethylsilyliminophosphans, dem ersten Vertreter der Phospha(III)azene[5]



war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, neue Phospha(III)azene darzustellen und die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse aufzuzeigen, wobei die über eine Staudinger Phosphan-Azidreaktion nun mögliche Synthese von Diiminophosphoranen mit Phosphor(V) der KZ III im Vordergrund der Untersuchungen stand.

Nachdem in unserem Arbeitskreis von W.Bitter Reaktionen des oben beschriebenen voll silylierten Phospha(III)azens mit Halogenen und Halogen-Verbindungen der dritten und vierten Hauptgruppe durchgeführt wurden[6], werden in dieser Ar-

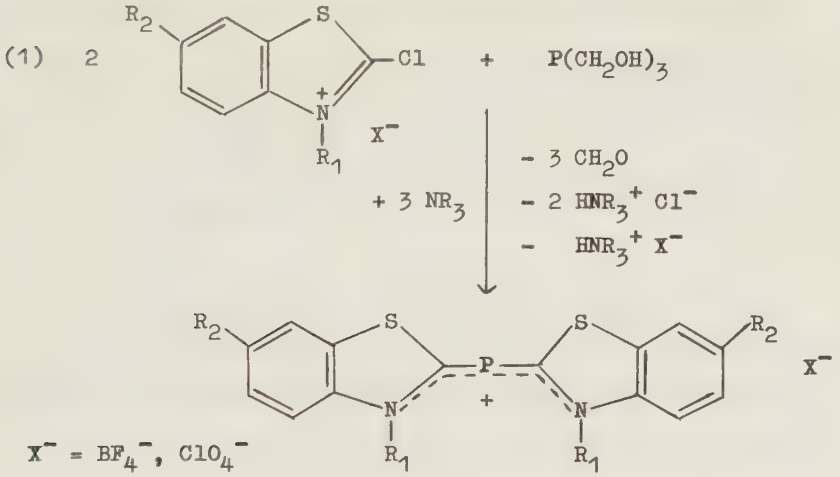
beit neben der Synthese von Phospha(III)azenen insbesondere folgende Reaktionen dieser Verbindungsklasse untersucht :

a) Solvolysereaktionen mit Alkoholen und Thioalkoholen
b) Oxidationsreaktionen mit Elementen der sechsten Hauptgruppe
c) Staudinger-Phosphan-Azidreaktionen mit Silyl- und Alkylaziden
d) Reaktionen mit Diazoverbindungen

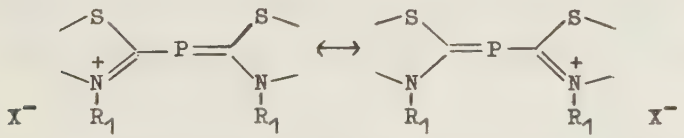
Im Zeitraum der Anfertigung dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Chemie der Phospha(III)azene unabhängig von uns auch in dem Arbeitskreis Scherer durchgeführt[7].

2.1 Bisher bekannte P(III)-Verbindungen der Koordinationszahl 2

Die Synthese von ionischen Phosphor(III)verbindungen der KZ 2 gelang erstmals 1964 K.Dimroth und P.Hoffmann.[8] wie die Autoren zeigten, kondensieren 2 Mol eines quaternären Salzes einer heterocyclischen Base bei Anwesenheit eines Amins als HCl-Fänger mit einem Mol Tris(hydroxymethyl)phosphan unter Bildung von Phospha-methin-cyaninen nach Gleichung (1) :

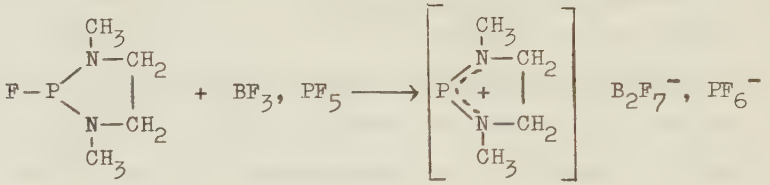


mesomere Grenzstrukturen der Phospha-methin-cyanine:

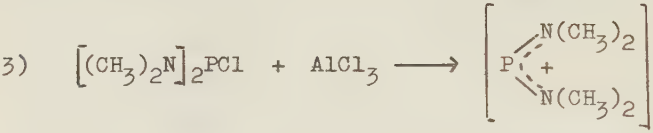


Röntgenstrukturanalysen von Phospha-methin-cyaninen[51,52] zeigen, daß die P-C Bindungsabstände gegenüber einer P-C Einfachbindung signifikant verkürzt sind, ein Befund, der nur durch das Vorliegen eines delokalisierten $3p_{\pi} - 2p_{\pi}$ Phosphor-Kohlenstoff-doppelbindungssystems zu erklären ist.

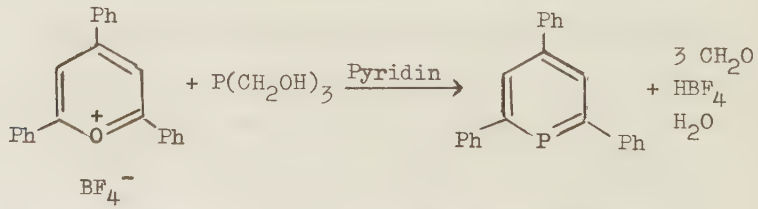
Analoge kationische Ringverbindungen mit einer N-P-N Einheit und Phosphor der KZ 2 erhielten S.Fleming et al.[9] bei der Reaktion von 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin mit BF_3 oder PF_5 :

(2) 

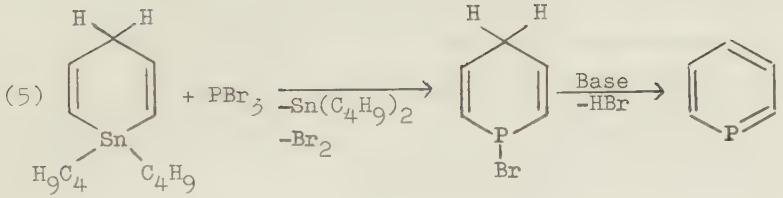
R.W.Parry und Mitarbeiter[10] konnten in der Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorphosphan mit $AlCl_3$ ein Diaminophosphankation isolieren :

(3) 

Als erste kovalente Verbindung mit Phosphor(III) der KZ 2 wurde 1966 von G.Märkl[11] das 2,4,6-Triphenylphosphabenzol bei der Reaktion von 2,4,6-triphenyl-pyrilium-tetrafluorborat mit Tris(hydroxymethyl)phosphan synthetisiert :

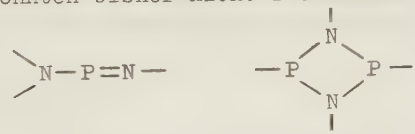
(4) 

Nachdem eine große Zahl von substituierten Phosphabenzolen isoliert worden war, konnte der Grundkörper, das unsubstituierte Phosphabenzol, erst 1971 von A.Ashe[12] auf elegantem Wege dargestellt werden (Gleichung 5) :



Spektroskopische Untersuchungen, Strukturanalyse und CNDO/2-Rechnungen zeigen, daß in den hückel-aromatischen Phosphabenzolen ein delokalisiertes 6_{π} - Elektronensystem vorliegt.

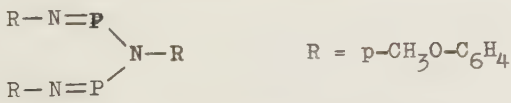
Monomere kovalente PN-Verbindungen mit P(III) der KZ 2 vom Typ I konnten bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.



(I) (II)

Alle Phosphor(III)imidamide erwiesen sich als dimer, wobei der Phosphor unter Bildung eines Diazadiphosphetidin-Ringes (Typ II) die normale Dreifachkoordination erreicht.

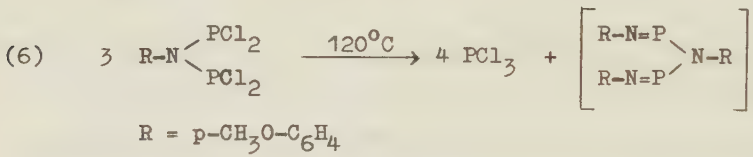
Allerdings isolierten S.Goldschmidt und H.L.Krauß[13] ein Arylamino-N-bis(aryliminophosphan), dem sie aufgrund der Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und des Dipolmomentes die Struktur eines Phospha(III)azens zuschrieben:



Da jedoch keine Strukturanalyse und keine spektroskopischen Daten vorliegen und die Autoren im Gegensatz zu unseren Untersuchungen an Phospha(III)azenen für obige Verbindung eine

weitgehende Stabilität gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit angeben, kann die Struktur dieser Verbindung nicht als gesichert angesehen werden, zumal auch der angegebene sehr hohe Schmelzpunkt gegen eine monomere Spezies spricht.

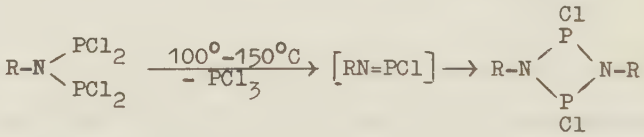
Die von Goldschmidt und Krauß[13] durchgeführte Thermolyse von Arylamino-bis(dichlorphosphanen)



(6) $3\ R\text{-}N(PCl_2)_2 \xrightarrow{120^\circ C} 4\ PCl_3 + [(R\text{-}N{=}P)_2N\text{-}R]$

$R = p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$

wurde in neuerer Zeit auch von R.N.Haszeldine und Mitarbeiter[13a] untersucht, diese Autoren erhielten unter gleichen Reaktionsbedingungen jedoch kein analoges Produkt sondern P-N - Vierringe:



(7) $R\text{-}N(PCl_2)_2 \xrightarrow[-\ PCl_3]{100^\circ\text{-}150^\circ C} [RN{=}PCl] \longrightarrow R\text{-}N\langle P(Cl)\rangle_2N\text{-}R$

R = Aryl

2.2 Bisher durchgeführte Versuche zur Darstellung von P(V)-Verbindungen der Koordinationszahl 3

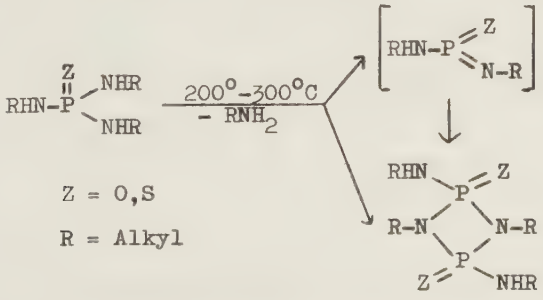
Phosphor(V)verbindungen der KZ 3, Derivate der monomeren Metaphosphorsäure bzw. Metathiophosphorsäure mit den Strukturmerkmalen I - IV

I II III IV

konnten bisher nicht isoliert werden, jedoch werden diese Spezies seit langem, hauptsächlich aufgrund von reaktionskinetischen und stereochemischen Untersuchungen, besonders in biochemischen Prozessen als reaktive instabile Zwischenstufen postuliert.[14-17]

Versuche zur Darstellung monomerer Phosphorsäureamidimide blieben erfolglos. So führt die Thermolyse von Phosphorsäuretris(alkylamiden) nach Gl.8 unter Abspaltung von primärem Alkylamin stets zu P-N Vierringen.[18]

(8)



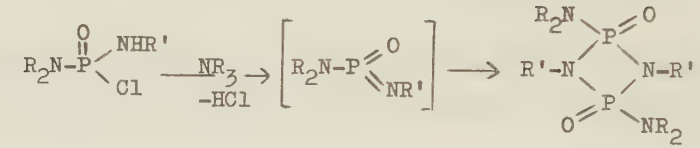
Z = O,S

R = Alkyl

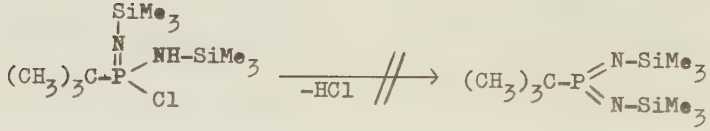
Auch eine HCl-Eliminierung aus NH -substituierten Chlor-

phosphoranen lieferte entweder nur den Vierring (Gl.9) [18] oder war erfolglos (Gl.10).[19]

(9)



(10)



3. Aminodifluorphosphane und Diaminofluorphosphane als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Phospha(III)azenen

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese von N-silylierten Phospha(III)azenen (s.Kap. 3.1) dienen N-silylierte Aminodihalogenphosphane. Da die Aminochlorphosphane wesentlich hydrolyseempfindlicher sind als die entsprechenden Fluorphosphane, wurden für weitere Umsetzungen die N-silylierten Aminodifluorphosphane vorgezogen.

Man erhält die Difluorphosphane beim Einleiten von PF_3 in eine Lösung von N-Silyllithiumamid :

(11) $PX_3 + LiN\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \xrightarrow[-\ LiX]{} PX_2N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$, X = F

$R = R' = SiMe_3$ 1

$R = SiMe_3$, $R' = CMe_3$ 2

$R = SiMe_3$, $R' = i\text{-}C_3H_7$ 3

Die Verbindungen 1 - 3 sind weitgehend hydrolysebeständige farblose Flüssigkeiten.

Di(tert.-butyl)-aminodifluorphosphan wurde kürzlich nach Gleichung 12a [20] bzw 12b [21] dargestellt.

(12a) $PX_3 \xrightarrow[-\ LiX]{+\ LiNR_2}$

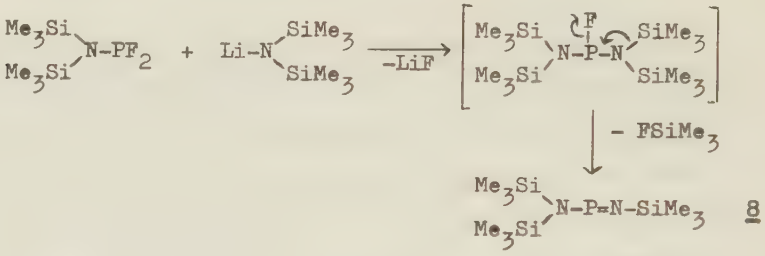
(12b) $PX_3 \xrightarrow[-\ HX]{+\ HNR_2/Base}$

$PX_2NR_2 \xrightarrow{+\ SbF_3} PF_2N\begin{matrix}CMe_3\\CMe_3\end{matrix}$

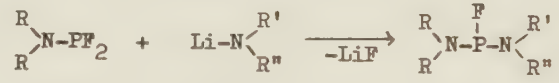
X = Cl, R = CMe_3

Mit weiterem Li-Hexamethyldisilazan reagiert das Aminodifluorphosphan 1 über die Stufe des in diesem Fall nicht faßbaren Disubstitutionsproduktes zum Bis(trimethylsilyl)amino-

trimethylsilyliminophosphan 8 [5], dem ersten Vertreter der Phospha(III)azene (s. Kap.3.1).

(12) 

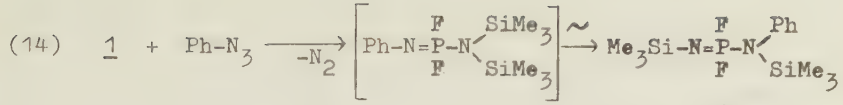
Disubstitutionsprodukte - Diaminofluorphosphane - lassen sich aber isolieren, wenn in Reaktion (12) eine oder mehrere Trimethylsilylgruppen durch eine sterisch weniger anspruchsvolle Alkylgruppe ersetzt werden :

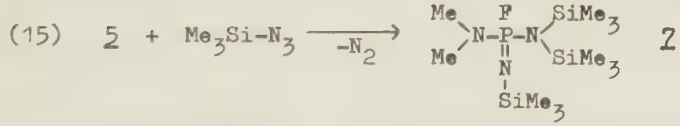
(13) 

R = R' = R" = $SiMe_3$ nicht isolierbar
R = R' = $SiMe_3$, R" = CH_3 4
R = CH_3 , R' = R" = $SiMe_3$ 5
R = R' = CH_3 , R" = $SiMe_3$ [22]

Auf die Thermolyse der Diaminofluorphosphane, bei der unter intramolekularer Fluorsilanabspaltung Phospha(III)azene gebildet werden sollten, wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Bei der Umsetzung der Aminodifluor- und Diaminofluorphosphane mit Phenyl- bzw. Silylazid erhält man die entsprechenden Fluorphosphorane, wobei 6 unter Wanderung einer Trimethylsilylgruppe entsteht :

(14) 

(15) 

Die Verbindungen 4 bis 7 sind farblose oder schwach gelbe (6) Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetz destilliert werden können.

3.1 N-Trimethylsilyl- und N-tert.-Butyl substituierte Phospha(III)azene

Während bei Reaktion (12) ausschließlich das voll silylsubstituierte Phospha(III)azen 8 in Ausbeuten von 50-70% entsteht, führt die auf gleichem Weg mit Li-(tert-butyl)(trimethylsilyl)-amid durchgeführte Synthese des am Iminstickstoff tert.-butylsubstituierten Phospha(III)azens 9 zu einem Produktgemisch. Neben 60% Bis(trimethylsilyl)amino-tert.butyliminophosphan 9 entsteht durch Umaminierung etwa 30% Trimethylsilyl(tert.butyl)amino-tert.butyliminophosphan 10 und wenig 8 (< 10%).

(16) $PF_2N(R)R + LiN(R)R' \xrightarrow{-LiF} [R(R)N-P(F)-N(R)R']$ ($R = SiMe_3$, $R' = CMe_3$)

$+ LiN(R)R' \quad - LiF$

$- RF$

$- NR_3$

(16a) $PF_2N(R)R' + LiN(R)R \xrightarrow[-RF]{-LiF} R(R)N-P=N-R'$ (9)

$R(R')N-P=N-R'$ (10)

Verbindung 9 wurde nach Destillation des Produktgemisches über eine Spaltrohrkolonne rein erhalten, während 10 nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen und vermessen wurde.

Setzt man jedoch das gemischt substituierte Aminodifluorphosphan mit $LiN(SiMe_3)_2$ um (Gl. 16a), so entsteht 9 in einer Ausbeute von ca. 50%, ohne daß ein Umaminierungsprodukt beobachtet wird.

Unabhängig von uns gelang Scherer und Kuhn die Darstellung der Phospha(III)azene 8 bis 10 auf analogem Reaktionsweg, und zwar:

I. 8 aus PX_3 (X=Cl,Br) und $LiN(SiMe_3)_2$ [23]

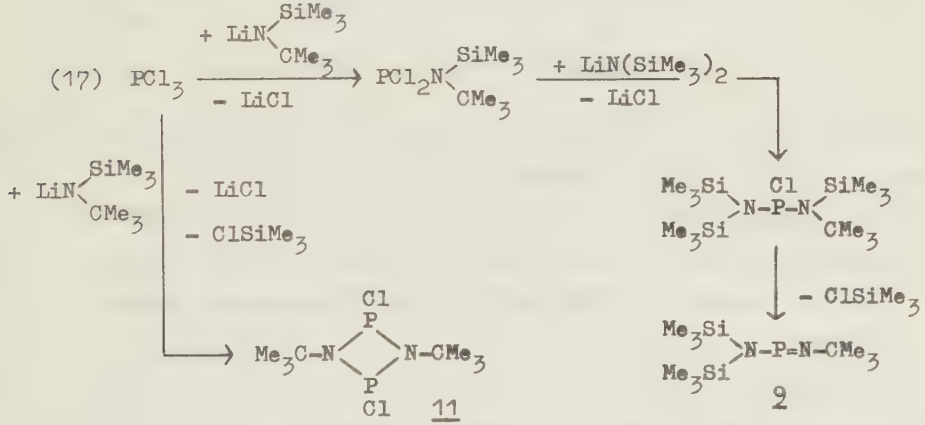
II. 9 aus $PCl_2N(SiMe_3)_2$ und $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ [24]

III. 10 aus PBr_3 und $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ [25]

Im Fall I und II konnten hier die Disubstitutionsprodukte $(Me_3Si)_2N-PCl-N(SiMe_3)_2$ und $(Me_3Si)_2N-PCl-N(SiMe_3)(CMe_3)$ abgefangen werden.

Die von den Autoren angegebene Ausbeute an $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 von 38% (bezogen auf eingesetztes PCl_3) läßt sich auf ≈60% erhöhen, wenn man analog Reaktion (16a) das gemischt substituierte Aminodichlorphosphan mit $LiN(SiMe_3)_2$ umsetzt (Gl.17).

Die Reaktion (17) wurde als Eintopfreaktion durchgeführt, wobei das Aminodichlor- und Diaminochlorphosphan nicht isoliert werden:

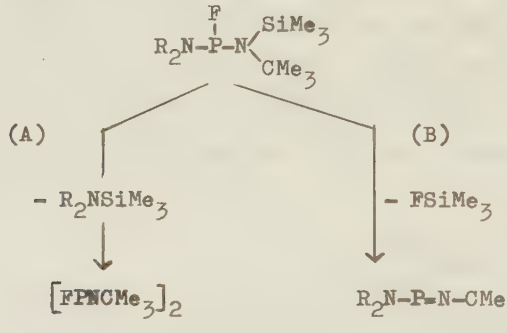


Das Rohprodukt 9 enthält noch etwa 10% 1,3-Di(t-butyl)-2,4-dichlordiazadiphosphetidin 11 [26] (δ^1H= -1.40 ppm, $^4J_{HP}$= 1.0 Hz) und kann nach zweimaliger Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne in einer Ausbeute von 60% rein isoliert werden.

Die Phospha(III)azene 8, 9 und 10 sind gelb bis gelbgrüne, luft- und hydrolyseempfindliche destillierbare Flüssigkeiten.

In allen Fällen enthalten die bisher synthetisierten Phospha(III)azene[7] am Iminstickstoff eine Trimethylsilyl- oder tert.-Butylgruppe. Um Aussagen über den sterischen Einfluß der Aminliganden auf die Stabilität von Phospha(III)azenen zu erhalten und die Frage zu klären, unter welchen Bedingungen stabile Phospha(III)azene isoliert werden können, wurde in unserer Arbeitsgruppe[22] die Thermolyse N-tert.-butyltrimethylsilylsubstituierter Fluorphosphane untersucht.

(18)



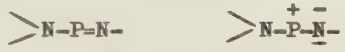
[22)]
[20)]

Bei der in einem Temperaturbereich von 100-170°C durchgeführten Thermolyse stehen zwei Prozesse miteinander in Konkurrenz : (A) für R = CH_3 und C_2H_5 sowie R_2 = C_5H_{10} wird ausschließlich Silylamineliminierung unter Bildung von Diazadiphosphetidinen beobachtet, während (B) für R = n-C_3H_7, i-C_3H_7, i-C_4H_9 und t-C_4H_9 unter Fluorsilanabspaltung die entsprechenden Phospha(III)azene entstehen.

Dieser Befund zeigt, daß die thermodynamisch instabilen Phospha(III)azene dann isoliert werden können, wenn sterisch anspruchsvolle Liganden am Amin- und Iminstickstoff den Dimerisationsprozeß kinetisch hemmen.

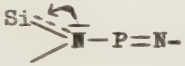
Die im Vergleich zu Trimethylsilylgruppen stärker abschirmenden t-Butylgruppen führen zu einer Erhöhung der Stabilität der Phospha(III)azene in folgender Reihe : $R_2N-P=N-R$, $R_2N-P=N-R'$, $RR'N-P=N-R'$, $R'_2N-P=N-R'$ ($R=SiMe_3$, $R'=CMe_3$).

Die Bindungsverhältnisse in den Phospha(III)azenen lassen sich durch die mesomeren Grenzstrukturen der Ylen- und Ylidform beschreiben,



Ylen Ylid

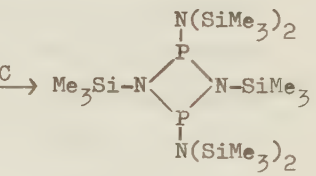
wobei für die amino-silylierten Phospha(III)azene die Ylenform Vorzug haben sollte, da hier das freie Elektronenpaar am Aminstickstoff zusätzlich mit leeren d-Orbitalen des Siliciums in Wechselwirkung tritt und damit stärkeren sp^2- Charakter annimmt, so daß ein konjugiertes System in β-Stellung ausgebildet werden kann.



Die Chemie der Phospha(III)azene sollte durch die Tendenz des stark elektrophilen und koordinativ ungesättigten Phosphors bestimmt werden, unter Koordinationsaufweitung in einen elektronisch günstigeren Zustand höherer Koordination überzugehen.

3.2 Zur Dimerisation von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$

Die Dimerisation des thermodynamisch instabilen $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 ist aufgrund der Trimethylsilylgruppen so weit gehemmt, daß sich eine reine Probe in 2 bis 3 Monaten nur zu etwa 10% unter Koordinationsaufweitung am Phosphor in das 2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)]amino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 12 umlagert. Beschleunigt wird die Dimerisation durch UV-Bestrahlung, Temperaturerhöhung und durch Zusatz katalytischer Mengen von Säurehalogenid.

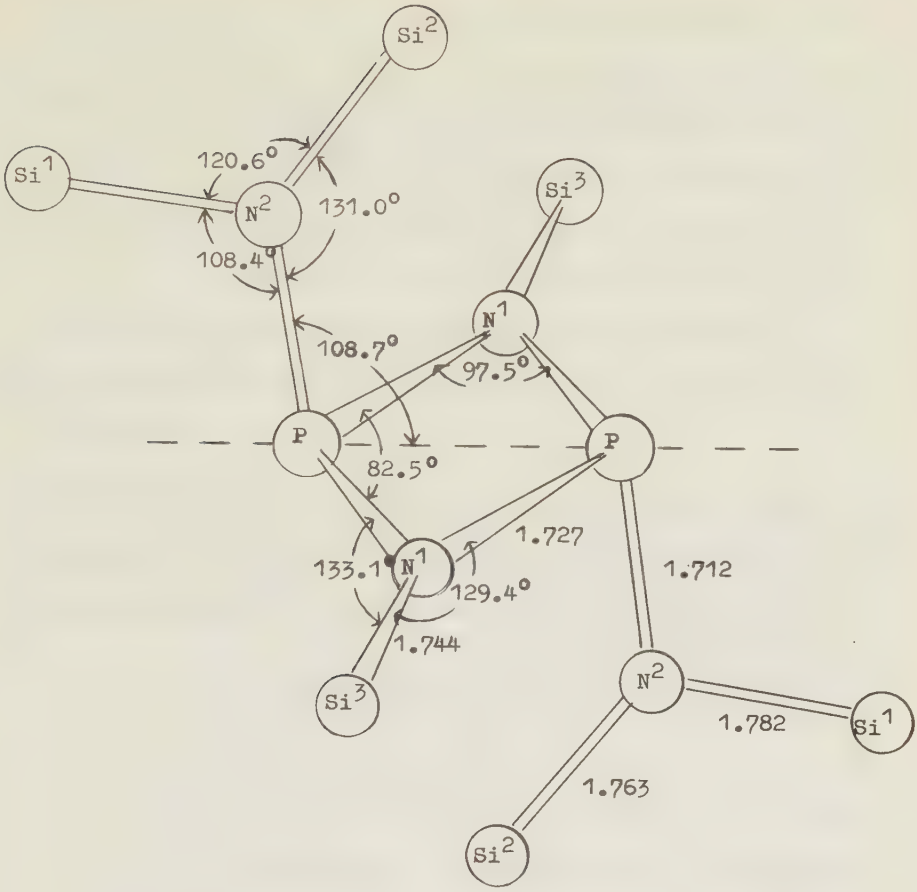
(19) $2\ (Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3 \xrightarrow{UV,\,100^\circ C}$ 

12

Die Oxydation des P(III) in 12 durch Trimethylsilylazid gelingt auch unter scharfen Reaktionsbedingungen (12 Std., 90°C) nicht mehr.

Ein Dimerisationsprodukt des stabileren $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 wurde bisher nicht beobachtet.

Die bei 25°C durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von 12 [27] zeigt, daß die Bis(trimethylsilyl)-aminogruppen in trans-Stellung zueinander stehen und die Si[1]- Trimethylsilylgruppen sterisch fixiert sind. Die Bindungswinkel und Bindungslängen (Å) gehen aus Abbildung 1 hervor.



Diederwinkel:

∢ Ebene P,N^2,Si^1,Si^2 zur Ebene $P,P',N^1,N^{1'},Si^3,Si^{3'}$ = 98.6°

Abb.1 Kristallstruktur von $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]_2$

3.3 Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt.

1 Bis(trimethylsilyl)aminodifluorphosphan

2 Trimethylsilyl(t-butyl)aminodifluorphosphan

3 Trimethylsilyl(i-propyl)aminodifluorphosphan

In einem 2 l -Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr wird 1 Mol Li-Salz: 1) 167 g $LiN(SiMe_3)_2$ gelöst in 1l Petroläther (40-60°C)

2) 151 g $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ gelöst in 700 ml Äther

3) 137 g $LiN(SiMe_3)(i\text{-}C_3H_7)$ gelöst in 700 ml Äther

vorgelegt und unter Rühren bei 0°C 1.2 Mol (105 g) PF_3 langsam (8-10 Stunden) eingeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Ringpumpenvakuum fraktionierend destilliert, man erhält

110 g 1 (48%), Kp. 50°C/14 Torr,

80 g 2 (38%), Kp. 35°C/ 3 Torr,

35 g 3 (18%), Kp. 31°C/ 3 Torr.

1

$C_6H_{18}F_2NPSi_2$ MGW: 229.19

Ber.: C 31.44 H 7.85 F 16.58 N 6.11 P 13.51

Gef.: C 31.52 H 7.90 F 16.70 N 6.14 P 13.24

Massenspektrum:

m/e: 229 M (7%); 214 M-CH_3 (20%); 210 M-F (2%); 122 $PFNSi(CH_3)_2$ (46%); 118 $PNSi(CH_3)_3$ (20%); 77 $FSi(CH_3)_2$ (99%); 73 $Si(CH_3)_3$ (100%) und weitere Bruchstücke.

2

$C_7H_{18}F_2NPSi$ MGW: 213.28

Ber.: C 39.42 H 8.51 F 17.82 N 6.57 P 14.52

Gef.: C 39.87 H 8.42 F 17.60 N 6.65 P 14.39

Massenspektrum:

m/e: 213 M (15%); 198 M-CH_3 (80%); 194 M-F (2%); 171 $PF_2N(CH_3)Si(CH_3)_3$ (6%); 157 $PF_2NHSi(CH_3)_3$ (36%); 142 $PF_2NHSi(CH_3)_2$ (64%); 126 $PF_2NHC(CH_3)_2$ (33%); 106 $PFNC(CH_3)_2$ (100%) und weitere Bruchstücke.

3

$C_6H_{16}F_2NPSi$ MGW: 199.25

Ber.: C 36.17 H 8.09 F 19.07 N 7.03 P 15.55

Gef.: C 36.71 H 8.35 F 18.70 N 7.19 P 15.32

Massenspektrum:

m/e: 199 M (9%); 184 M-CH_3 (94%); 180 M-F (3%); 169 M-2CH_3 (3%) 142 $PF_2NHSi(CH_3)_2$ (76%); 126 $PF_2NCH(CH_3)_2$ (6%); 122 $PFNSi(CH_3)_2$ (18%); 92 $PFNCH(CH_3)$(100%) und weitere Bruchstücke.

4 N-Bis(trimethylsilyl)amino-N'-trimethylsilylmethylamino-fluorphosphan

Zu 0.175 Mol (40g) $PF_2N(SiMe_3)_2$ werden bei -20°C unter Rühren 0.138 Mol (15g) $LiN(CH_3)(SiMe_3)$ gelöst in 150 ml Äther getropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch 3-4 Stunden nachgerührt. Anschließend wird der Äther abgezogen und der Rückstand bei 1 Torr fraktionierend destilliert. Man erhält 20 g 4 (46%), Kp. 87°C/1 Torr.

$C_{10}H_{30}FN_2PSi_3$ MGW: 312.59

Ber.: C 38.42 H 9.67 F 6.08 N 8.96 P 9.91

Gef.: C 38.46 H 9.58 F 6.20 N 8.95 P 9.88

Massenspektrum:

m/e: 312 M (40%); 297 M-CH_3 (28%); 293 M-F (1%); 239 M-$Si(CH_3)_3$ (5%); 220 M-$FSi(CH_3)_3$ (7%); 209 $(CH_3)_3SiN$-PF-$NSi(CH_3)_2$ (58%); 205 $(CH_3)_3SiN$-P-$NSi(CH_3)_3$ (91%);

194 $(CH_3)_2SiN-PF-NSi(CH_3)_2$ (40%) und weitere Bruchstücke, Basispeak: 73 $Si(CH_3)_3$ (100%).

5 N-Bis(trimethylsilyl)amino-N'-dimethylaminofluorphosphan

Zu 0.265 Mol (30g) PF_2NMe_2 wird unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 0.21 Mol (35g) $LiN(SiMe_3)_2$ in 200 ml Petroläther (Kp. 40-60°C) getropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht, der Petroläther abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 35 g 5 (66%), Kp. 53°C/0.05 Torr.

$C_8H_{24}FN_2PSi_2$ MGW: 254.21

Ber.: C 37.80 H 9.44 F 7.47 N 11.01 P 12.18

Gef.: C 37.97 H 9.37 F 7.30 N 10.96 P 12.07

Massenspektrum:

m/e: 254 M (1%); 239 M-CH_3 (3%); 224 M-$2CH_3$ (4%); 210 M-$N(CH_3)_2$ (100%); 195 M-$N(CH_3)_3$ (9%) und weitere Bruchstücke.

6 Phenyl(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-difluorphosphoran

0.1 Mol (23g) $PF_2N(SiMe_3)_2$ werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 Mol (12g) $C_6H_5-N_3$ in 40 ml Äther versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, der Äther abgezogen und der Rückstand 1 Stunde auf 90-100°C gehalten. Nach Abkühlung wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 25 g 6 (78%), gelbe viskose Flüssigkeit Kp. 75°C/ 10^{-2} Torr.

$C_{12}H_{23}F_2N_2PSi_2$ MGW: 320.25

Ber.: C 45.00 H 7.18 F 11.87 N 8.74 P 9.67

Gef.: C 45.26 H 7.16 F 12.00 N 8.87 P 9.65

Massenspektrum:

m/e: 320 M (4%); 305 M-CH_3 (74%); 301 M-F (1%); 290 M-$2CH_3$ (1%); 247 M-$Si(CH_3)_3$ (2%) und weitere Bruchstücke, Basispeak 77 C_6H_5 (100%).

7 N-Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-N'-dimethylaminofluorphosphoran

59 mMol (15g) $(Me_3Si)_2N$-PF-NMe_2 werden unter Rühren bei 80°C tropfenweise mit 61 mMol (7g) Me_3Si-N_3 versetzt. Die Reaktionslösung wird 30 min auf 80-90°C gehalten. Anschließende Destillation im Ölpumpenvakuum liefert 12 g 7 (60%), Kp. 73-75°C/0.05 Torr.

$C_{11}H_{33}FN_3PSi_3$ MGW: 341.32

Ber.: C 38.71 H 9.67 F 5.57 N 12.30 P 9.07

Gef.: C 38.10 H 9.51 F 5.70 N 12.19 P 9.30

Ein Massenspektrum von 7 wurde nicht aufgenommen.

8 Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan

Zu einer Suspension von 0.48 Mol (80g) $LiN(SiMe_3)_2$ in 300 ml Petroläther (Kp. 40-60°C) werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.37 Mol (85g) $PF_2N(SiMe_3)_2$ getropft. Die Reaktionslösung wird 3 - 4 Stunden gerührt, anschließend wird der Petroläther weitgehend abgezogen und der Rückstand im Olpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Die zwischen 50-60°C/0.01 Torr übergehende Fraktion wird während 20 Stunden bei Raumtemperatur und 0.01 Torr von restlichem $PF_2N(SiMe_3)_2$ befreit. Erneute Destillation

ergibt 55 g 8 (53%), Kp. 62°C/10^{-2} Torr.

$C_9H_{27}N_2PSi_3$ MGW: 278.44

Ber.: C 38.79 H 9.77 N 10.06 P 11.12

Gef.: C 38.11 H 9.41 N 9.81 P 10.75

Massenspektrum:

m/e: 278 M (74%); 263 M-CH_3 (100%); 248 M-$2CH_3$ (1%); 218 M-$4CH_3$ (4%); 205 M-$Si(CH_3)_3$ (8%) und weitere Bruchstücke.

9 Bis(trimethylsilyl)amino-tert.-butyliminophosphan

a) aus $PF_2N(SiMe_3)(CMe_3)$ und $LiN(SiMe_3)_2$:

Eine Lösung von 0.33 Mol (55g) $LiN(SiMe_3)_2$ in 250 ml Petroläther (Kp. 40-60°C) wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.282 Mol (60g) $PF_2N(SiMe_3)(CMe_3)$ tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird das Lösungsmittel im Ringpumpenvakuum abgezogen. Destillation des Rückstandes im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur 100-120°C) und Redestillation des Rohproduktes ergibt 35 g 9 (47%), Kp. 55°C/10^{-2}Torr.

b) aus PCl_3, $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ und $LiN(SiMe_3)_2$:

Zu einer Lösung von 1 Mol (137.5g) PCl_3 in 200 ml Äther wird unter Rühren bei -78°C langsam eine Lösung von 1 Mol (151g) $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ in 700 ml Äther getropft. Anschließend wird bei gleicher Temperatur eine Lösung von 1 Mol (167g) $LiN(SiMe_3)_2$ in 1 l Petroläther (Kp. 40-60°C) zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren langsam (5-6 Stunden) auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr, Badtemperatur 120-140°C) destilliert. Das bei 50-75°C/10^{-2} Torr übergehende Rohprodukt wird erneut über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 146 g 9 (56%), Kp. 55°C/10^{-2} Torr.

9

$C_{10}H_{27}N_2PSi_2$ MGW: 262.23

Ber.: C 45.80 H 10.30 N 10.68 P 11.81

Gef.: C 45.52 H 10.02 N 10.54 P 12.02

Massenspektrum:

m/e: 262 M (77%); 247 M-CH_3 (68%); 206 M-$C(CH_3)_3$,+H (66%); 205 M-$C(CH_3)_3$ (39%); 191 M-$C(CH_3)_3$,CH_3,+H (100%); 190 M-$C(CH_3)_3$, CH_3 (68%) und weitere Bruchstücke.

12 2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)]amino-1,3-bistrimethylsilyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin

36 mMol (10g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 werden nach Zusatz einer katalytischen Menge PCl_5 12 Stunden mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips SP 500) bei 80-100°C bestrahlt. Der entstandene Festkörper wird abfiltriert und zweimal mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Man erhält 7 g 12 (70% Umsatz), farblose Kristalle Fp. 201°C, Sublp. 130°C/0.1 Torr.

12 kann auch aus einer 2-3 Monate alten Probe 8, die nach diesem Zeitraum zu etwa 10% dimerisiert ist, isoliert werden.

$C_{18}H_{54}N_4P_2Si_6$ MGW: 556.88

Ber.: C 38.79 H 9.77 N 10.06 P 11.12

Gef.: C 38.49 H 9.75 N 10.60 P 11.55

Massenspektrum:

m/e: 556 M (95%); 541 M-CH_3 (3%); 483 M-$Si(CH_3)_3$ (9%); 468 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (1%); 410 M-2$Si(CH_3)_3$ (1%); 396 M-$N[Si(CH_3)_3]_2$ (17%); 350 M-$PN[Si(CH_3)_3]_2$,CH_3 (16%); 278 $(CH_3)_3SiN-P-N[Si(CH_3)_3]_2$ (100%); 263 $(CH_3)_3SiN-P-N[Si(CH_3)_3]_2-CH_3$ (80%) und weitere Bruchstücke.

3.4 Spektroskopischer Teil

Zur weiteren Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen werden die Infrarot- und Kernresonanzspektren hinzugezogen.

Die Intensitäten der IR-Banden werden mit s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter und br = breit bezeichnet.

Die versuchsweise Zuordnung der IR-Absorptionen erfolgte durch Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen sowie nach Colthup[46] und Siebert[47].

Die IR-Daten der Aminodifluorphosphane 1, 2 und 3 sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe dieser Verbindungen sind, da das Silicium-Atom eine Kopplungsbarriere bildet, in dem betrachteten Frequenzbereich nahezu lagekonstant. Die Zuordnung der inneren Schwingungen der tert.-Butyl- bzw. iso-Propylgruppe erfolgte in Anlehnung an bekannte Verbindungen mit gleichem Alkylrest.
Von den verbleibenden Valenzschwingungen des $F_2P\text{-}N\begin{smallmatrix}Si\\Si(C)\end{smallmatrix}$-Gerüstes wird $\nu as(NSi)$ bei 960-970 cm^{-1} beobachtet,
während $\nu as(NC)$ um 1200 cm^{-1} zu erwarten ist und den Absorptionen bei 1222 cm^{-1}, 2, und 1175 cm^{-1}, 3, zugeordnet wird.
Bemerkenswert ist für alle drei Verbindungen die relativ hohe Lage von $\nu as(PF)$, 870-896 cm^{-1}, und $\nu(PN)$, 780-790 cm^{-1}, ein Befund, der darauf schließen läßt, daß in der PF- bzw. PN-Bindung Doppelbindungsanteile vorliegen.

Bei den Diaminofluorphosphanen 4 und 5 (Tabelle II) lassen sich die weitgehend lagekonstanten inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppen δas, δs, ϱas, $\varrho s(CH_3)$ und νas, $\nu s(SiC)$ anhand von Vergleichsmaterial[48] leicht identifizieren. Die Absorptionen

mittlerer Intensität im Bereich 1500-1400 cm^{-1} sind den Deformationsschwingungen der Methylgruppe - $\delta as,s(NCH_3)$ - zuzuordnen, wobei $\delta s(NCH_3)$ mit $\delta as(SiCH_3)$ zusammenfällt. Die lagekonstanten Banden bei 1170 cm^{-1}, 4, und 1190 cm^{-1}, 5, sowie bei 877 cm^{-1}, 4, und 868 cm^{-1}, 5, werden der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu as(N-C)$ sowie $\nu as(P-F)$ zugeordnet.

Charakteristische Banden der Monophosphazene 6 und 7 (Tabelle II) findet man bei 1395 cm^{-1}, 6, und 1380 cm^{-1}, 7, die aufgrund ihrer Intensität und Kontur $\nu(P=N)$ zuzuordnen sind.

Die IR-Daten der Phospha(III)azene 8 und 9 gehen aus Tabelle III hervor. Besonderes Interesse gilt der Lage von $\nu(P=N)$, die in den vierfach koordinierten Phosphazenen gleichen Typs im Bereich von 1300-1400 cm^{-1} anzutreffen ist. In den zweifach koordinierten Phospha(III)azenen 8 und 9 bietet sich für $\nu(P=N)$ die Absorption bei 1240 bzw. 1250 cm^{-1} an, jedoch ist hier eine Unterscheidung von den in diesen Bereich fallenden symmetrischen Deformationsschwingungen der $Si(CH_3)_3$-Gruppe nicht möglich.x) In trimethylsilylfreien Phospha(III)azenen wird $\nu(P=N)$ bei 1240 cm^{-1} beobachtet[22].

Die Absorptionen des Dimerisationsproduktes von 8 (Verbindung 12) sind im Bereich von 1300-600 cm^{-1} ebenfalls in Tabelle III angegeben und versuchsweise zugeordnet.

Die in Tabelle IV und V aufgeführten NMR-Daten belegen in Übereinstimmung mit den zugehörigen Schwingungsspektren den strukturellen Aufbau der dargestellten Verbindungen 1 bis 12 .

Bemerkenswert ist die extreme Tieffeldverschiebung des ^{31}P-Kernresonanzsignals der Phospha(III)azene 8, 9 und 10 (Tab.V).

---

x) siehe Anmerkung auf S.26

Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von dreifach koordinierten Aminophosphanen [$\delta^{31}P$ = - 78.4 bis - 133.6 ppm bei Verbindungen des Typs $P(NR_2)_3$ [49)]] zeigt für die zweifach koordinierten Phospha(III)azene (Aminoiminophosphane) eine Frequenzverschiebung von ca. 200 ppm nach tieferem Feld.
Die ^{1}H-entkoppelten ^{29}Si-NMR-Spektren der Phospha(III)azene 8 und 9 weisen für die Silylamino-Gruppe jeweils ein Dublett bei - 5.7 ppm, 8, und - 5.72 ppm, 9, mit Si-P-Kopplungskonstanten von 8.6 Hz, 8, bzw. 9.8 Hz, 9, auf. Für den stärker abgeschirmten ^{29}Si-Kern der Silylimino-Gruppe in 9 findet man ein Dublett bei höherem Feld (+ 4.6 ppm) mit einer entsprechend dem Vorliegen einer Phosphor-Imin-Silicium-Gruppierung größeren P-Si-Kopplung von 26.9 Hz.

Im Einklang mit der Kristallstrukturanalyse zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des 'sterisch eingefrorenen' Diazadiphosphetidins 12 (Tabelle V) als Folge einer Rotationsbarriere um die P-N-Bindung drei Resonanzsignale: ein Singulett, ein Pseudo-Triplett und ein Triplett, wobei das Pseudotriplett eine long-range Wechselwirkung zwischen Protonen und dem Phosphor über 6 Bindungen anzeigt ($|^4J(HP) + {}^6J(HP)|$ = 3.80 Hz). Das bei höherem Feld erscheinende Triplett (δ^1H = - 0.13 ppm) ist aufgrund seiner Lage und Aufspaltung [$^4J(HP)$ = 0.55 Hz] der am Ringstickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe zuzuordnen.

In seinem Erscheinungsbild dem ^{1}H-NMR-Spektrum ähnlich ist auch das ^{29}Si-NMR-Spektrum; bei ^{31}P-Entkopplung erhält man erwartungsgemäß 3 Singuletts mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1 entsprechend dem Vorliegen dreier unterschiedlicher Trimethylsilylgruppen.

Anmerkung: Für Verbindung 8 wird ν(P=N) aufgrund des Raman-Spektrums der Bande um 1240 cm^{-1} zugeordnet.

Tabelle I : IR-Spektren der Verbindungen 1 bis 3

1	2	3	versuchsweise Zuordnung
2985 sch	-	-	
2955 sst	2970 sst	2965 sst	$\nu_{as}(CH_3)$
-	2955 sch	2935 st	$\nu_{s}(CH_3)$
-	2920 sch	2910 sch	
2900 m	2900 sch	2875 m	
-	1480 sch	-	
-	1468 m	-	$\delta_{as}(CCH_3)$
-	-	1460 m-st	
1437 sch	1405 sch	1405 sch	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1406 st	1400 st	1390 st	
-	1368 sst	1368 st	$\delta_{s}(CCH_3)$
1270 m	1265 sch	-	$\delta_{s}(SiCH_3)$
1256 sst	1255 sst	1255 sst	
-	1236 st	-	
-	1222 st	-	$\nu_{as}((P)N-C)$
-	1184 sst	1175 st	
-	-	1143 sst	
-	-	1135 sch	$\nu(CC)$
-	1085 m	-	
-	1050 sst	1020 sst	$\nu(P-N(C))$
-	1001 sst	988 st	$\nu_{as}(PNSi)$
968 sst	960 st,br	965 st	$\nu_{as}(NSi)$
-	-	922 sst	
-	915 sch	-	
886 sst	896 sst	870 sst	$\nu as(PF), \nu s(PF)$
873 m	-	-	
848 sst	844 sst	843 sst	
832 m	-	-	$\rho_{as}(SiCH_3)$
-	802 st	-	
781 st	782 st	789 sst	$\nu(PN)$
768 st	765 st	758 st	$\rho_{s}(SiCH_3)$
746 st	744 st	745 st	
685 m	684 m	689 m	$\nu_{as}(SiC), \nu_{s}(SiC)$
650 m	641 m	646 m	$\nu(SiN)$

624 m	-	613 m	δ
-	580 m	570 s	
-	548 s	548 s	Deformations-
-	516 s	508 s	schwingungen
488 m	475 s	472 s	$\delta(PF_2)$, ν_s(SiN)
416 sch	-	-	
427 m	439 s	440 s	δ(FPN)

Tabelle II : IR-Spektren der Verbindungen 4 bis 7

4	5	versuchsweise Zuordnung	7	versuchsweise Zuordnung
-	2970 sch		2980 sch	
2955 st	2955 st	$\nu_{as}(CH_3)$	2955 sst	$\nu_{as}(CH_3)$
-	2920 sch	$\nu_{s}(CH_3)$	2900 m-st	$\nu_{s}(CH_3)$
2900 m	2895 st		2848 s	
-	2835 m		2805 s	
2800 s-m	2795 s-m		1480 m	$\delta_{as}(CH_3)$
-	1480 s-m	$\delta_{as}(CH_3)$	1438 st	
-	1455 sch		1410 st	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1440 m	1450 m	$\delta_{as}(SiCH_3)$	1380 sst,br	ν (P=N)
1405 m	1400 m		1365 sch	
-	1278 m		1300 m	
1262 sch	1265 sch	$\delta_{s}(SiCH_3)$	1265 sch	$\delta_{s}(SiCH_3)$
1251 sst	1250 sst		1250 sst	
1170 m	1190 m	$\nu_{as}((P)N-C)$	1240 sch	
1079 st	1058 m	ν (P-N(C))	1200 m	$\nu_{as}((P)N-C)$
-	978 st		1060 m	ν (P-N(C))
922 m	-	$\nu_{as}(PNSi)$	1000 st	$\nu_{as}(PNSi)$
-	918 sst	$\nu_{as}(SiN)$	970 sst	$\nu_{as}(SiN)$
902 sst	900 sst		900 sst	
877 m-st	868 st	$\nu_{as}(PF)$	845 sst,br	$\rho_{as}(SiCH_3)$
842 sst,br	842 sst	$\rho_{as}(SiCH_3)$	825 sch	
-	830 sch		775 sch	
768 m	768 m	$\rho_{s}(SiCH_3)$	768 m	$\rho_{s}(SiCH_3)$
752 m-st	745 m		745 m	
700 m-st	-		730 m	
-	690 sch	$\nu_{as}(SiC)$	676 m	$\nu_{as}(SiC)$
688 m-st	680 st	$\nu_{s}(SiC)$	634 m	$\nu_{s}(SiC)$
652 m	650 s		620 s	
621 m	620 m	$\nu_{s}(SiN)$	585 s	$\nu_{s}(SiN)$
594 m-st	-	$\nu_{s}(SiNP)$	530 s	$\nu_{s}(SiNP)$
548 s	535 m		495 sch	
491 m	-		480 m	
405 sch	420 sch			

6

IR	Raman	versuchsweise Zuordnung
3085 s		
3065 s	3065 (p)	ν (CH-Phenyl)
3035 s		
2955 sst	2958 (dp)	$\nu_{as}(CH_3)$
2900 m	2901 (p)	$\nu_{s}(CH_3)$
1595 m		
1585 sch		Ringschwingung (C_6H_5)
1498 sch		
1490 st		
1445 sch	1443 (?)	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1415 sch	1412 (dp)	
1395 sst	1400 (dp)	ν (P=N)
1350 sch,br		
1251 sst	1255 (dp)	$\delta_{s}(SiCH_3)$
1220 sst	1222 (p)	
1065 sch		
1040 sst		$\nu_{as}(SiN)$
1025 st	1032 (p)	
1002 st	1006 (p)	
932 st	936 (p)	$_{as}(PF)$
905 st	910 (?)	
893 st	895 (p)	$_{as}(SiCH_3)$
845 sst	840 (dp)	
755 st	756 (?)	ν (P-N)
695 st		
645 m	648 (dp)	$\nu_{as}(SiC)$
621 m	626 (p)	$\nu_{s}(SiC)$
605 s		$\nu_{s}(SiN)$
585 s	591 (p)	$\nu_{s}(SiNP)$
531 m		

Tabelle III : IR-Spektren der Verbindungen 8, 9 und 12

8			9	
Raman	IR	versuchsweise Zuordnung	IR	versuchsweise Zuordnung
2985 (dp)	2980 sch	$\nu_{as}(CH_3)$	2960 sst	$\nu_{as}(CH_3)$
2955 (dp)	2950 st	$\nu_{s}(CH_3)$	2930 sch	$\nu_{s}(CH_3)$
2898 (p)	2900 m		2900 m	
1435 (dp)	1430 m,br		2870 sch	
1407 (dp)		$\delta_{as}(CH_3)$	1458 s	$\delta_{as}(CCH_3)$
	1397 m		1400 sch	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1283 (dp)	1280 sch		1382 m	$\delta_{s}(CCH_3)$
1264 (p)	1265 sch	$\delta_{s}(CH_3)$	1356 st	
1253 (p)	1253 sst	und	1302 s	$\delta_{s}(CH_3)$ und
1242 (?)	1244 st	ν (P=N)	1250 sst	ν(P=N)
1232 (?)	1230 sch		1220 st	ν_{as}((P)N-C)
937 (dp)	939 sst	νas(SiN)	1185 sch	
896 (p)	897 st	ν(P-N)	1146 s	
865 (dp)	865 sch		1090 s	C-C Gerüst-
850 (?)	846 sst,br	$\rho_{as}(CH_3)$	1040 sch	schwing.
836 (dp)	835 sch		1030 m	
770 (dp)	768 m	$\rho_{s}(CH_3)$	1015 m	
753 (dp)	753 st		985 m	
680 (dp)	681 st		932 sst	ν_{as}(SiN)
	675 st	ν(SiC)	900 sst	ν(P-N)
648 (p)	645 m		860 sch	$\rho_{as}(CH_3)$
623 (p)	621 m		842 sst	
590 (p)	588 s	ν(SiN)	763 m	$\rho_{s}(CH_3)$
450 (p)	449 s	und	680 m	
		ν_{s}(SiN)	646 s	ν(SiC)
			620 s	
			548 s	ν(SiN) und
			485 s	ν_{s}(SiN)

12

IR-Spektrum im Bereich von
1300 $cm^{-1} > \nu > 600\ cm^{-1}$

	versuchsweise Zuordnung
1262 sch 1249 st	$\delta_s(CH_3)$
960 sch	
924 sst	ν_{as}(PN-Ring)
883 m	
864 st	$\rho_{as}(CH_3)$ und ν(P-N)
842 st	
796 st	$\rho_s(CH_3)$ und ν(P-N)
718 st	
680 m	
646 s	ν(SiC)
620 s	

Tabelle IV : NMR-Daten der Verbindungen 1 bis 7

Nr. (Literatur)	Verbindung	$\delta^{1}H$ [ppm]	$^{4}J(HP)$ [Hz]	$^{3}J(HP)$ [Hz]	$\delta^{31}P$ [ppm]
1	$PF_2N(SiMe_3)_2$	-0.31	1.80	-	-164.5
2	$PF_2N(SiMe_3)(CMe_3)$	-0.35 -1.44	2.94 1.18	-	-162.6
3	$PF_2N(SiMe_3)(CH(Me)_2)$	-0.28 -1.34	2.30 -	- 6.75 [$^{3}J(HH)$]	-159.5
(20)	$PF_2N(CMe_3)_2$	-1.57	2.17	-	-157.8
4	$F-P(N(SiMe_3)_2)(N(SiMe_3)(Me))$	-0.24 -0.21 -2.54	1.40 2.20 -	- - 5.84	-163.1
5	$F-P(N(SiMe_3)_2)(N(Me)_2)$	-0.23 -2.63	1.40 -	- 9.1	-162.0
(22)	$F-P(N(SiMe_3)(Me))(N(Me)_2)$	-0.18 -2.51 -2.60	1.56 - -	- 7.03 9.33	-160.3
6	$F_2P(N(SiMe_3)(C_6H_5))(N-SiMe_3)$	-0.20 (a) -0.05	(b) - 0.75	- - -	21.6
7	$F-P(N(SiMe_3)_2)(N(Me)_2)(N-SiMe_3)$	-0.28 -2.56 -0.01	(b) - (b)	- 11.0 -	(a)

(a) nicht vermessen , (b) nicht aufgelöst

Fortsetzung Tabelle IV

Nr. (Lit.)	$\delta^{29}Si$ [ppm]	$^2J(SiP)$ [Hz]	$\delta^{19}F$ [ppm]	$^1J(FP)$ [Hz]	$^5J(FH)$ [Hz]	$^3J(FSi)$ [Hz]
1	-8.0	17.2	49.6	1222	0.73	7.9
2	-6.58	21.2	56.4	1216	1.03	5.6
	-	-			0.90	-
3	-9.14	26.4	63.0	1208	0.55	4.6
	-	-			-	-
(20)	-	-	57.6	1210	1.10	-
4	-2.96	12.1	84.9	1021	1.08	9.4
	-10.0	31.5			0.12	< 1.0
	-	-			3.68 [$^4J(FH)$]	-
5	-3.72	10.5	82.0	1031	1.10	8.3
	-	-			5.15 [$^4J(FH)$]	-
(22)	-9.05	24.2	103.0	1036	0.66	2.0
	-	-			1.62 [$^4J(FH)$]	-
	-	-			3.48 [$^4J(FH)$]	-
6	-16.0	9.2	63.1	1021	0.35	-
	-	-			-	-
	+7.2	28.1			-	-
7	(a)	(a)	48.0	952	-	-
	-	-			2.0 [$^4J(FH)$]	-
	(a)	(a)			-	-

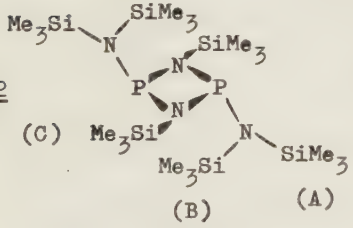
Tabelle V : NMR-Daten der Verbindungen 8, 9, 10 und 12

Nr. (Lit.)	Verbindung	δ^1H [ppm]	^{4}J(HP) [Hz]	δ^{31}P [ppm]	δ^{29}Si [ppm]	^{2}J(SiP) [Hz]
8	$P(N(SiMe_3)_2)(=N-SiMe_3)$	-0.31	1.52	-325.5	-5.7	8.6
		-0.10	0.21		4.6	26.9
9	$P(N(SiMe_3)_2)(=N-CMe_3)$	-0.30	1.36	-329.6	-5.72	9.8
		-1.29	1.82		-	-
10	$P(N(SiMe_3)(CMe_3))(=N-CMe_3)$	-0.38	0.50		(a)	(a)
		-1.35 x)		-327.6	-	-
					-	-
(20)	$P(N(CMe_3)_2)(=N-CMe_3)$	-1.63	1.48	-313.5	-	-
		-1.29	1.96		-	-

x) breites Singulett: bei Raumtemperatur tauscht die Trimethylsilylgruppe aus

(a) nicht vermessen

12



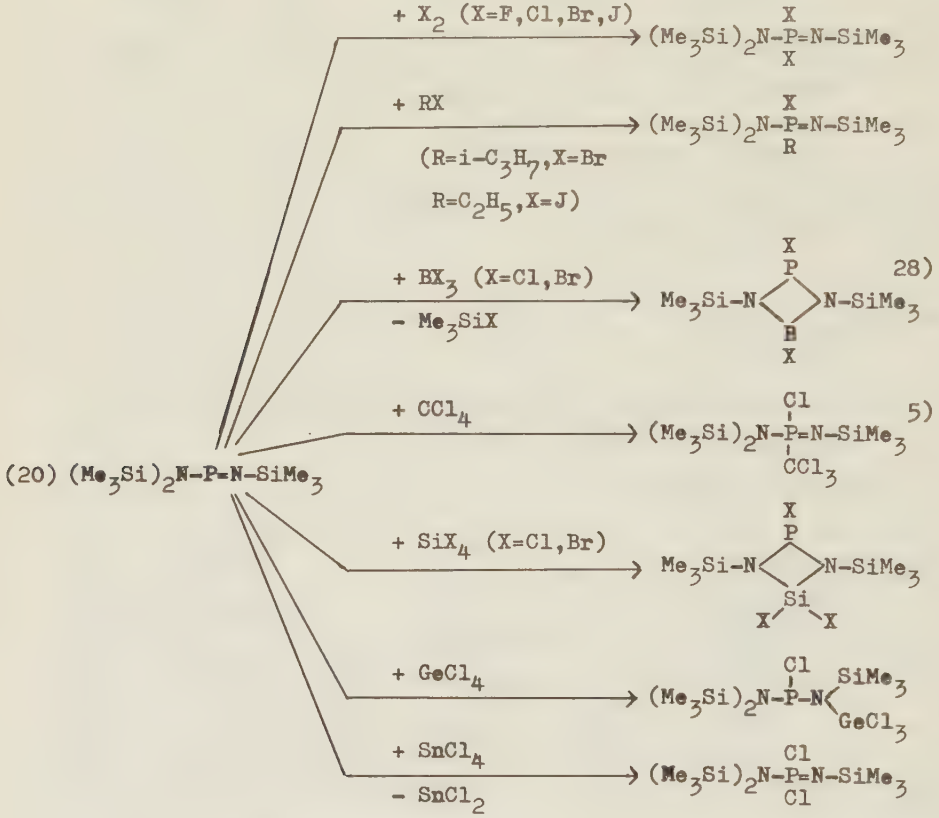
δ^{31}P [ppm]: -226.0

	δ^1H [ppm] in CH_2Cl_2	δ^1H [ppm] in C_6H_6
(A)	- 0.52	- 0.62
(B)	- 0.27	- 0.34
(C)	- 0.13	- 0.22

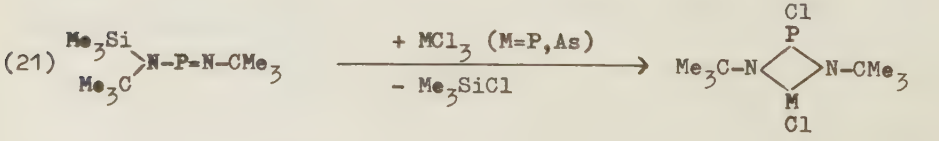
	^{4}J(HP) [Hz]	δ^{29}Si [ppm]	^{2}J(SiP) [Hz]
(A)	-	+ 1.53	3.4 $\lvert ^2J(SiP)+^4J(SiP)\rvert$
(B)	3.80 $\lvert ^4J(HP) + ^6J(HP)\rvert$	- 6.06	31.0 $\lvert ^2J(SiP)+^4J(SiP)\rvert$
(C)	0.55	+ 0.64	7.8

4. Reaktionen der Phospha(III)azene

Systematisch wurden bisher die Reaktionen von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 mit Halogenen, Alkylhalogeniden und Halogenverbindungen der dritten und vierten Hauptgruppe untersucht[6]. Diese Reaktionen sind im folgenden Schema wiedergegeben:



Analog der Umsetzung von 8 mit Borhalogeniden verläuft auch die Reaktion von 10 mit Phosphor- und Arsentrichlorid [7].



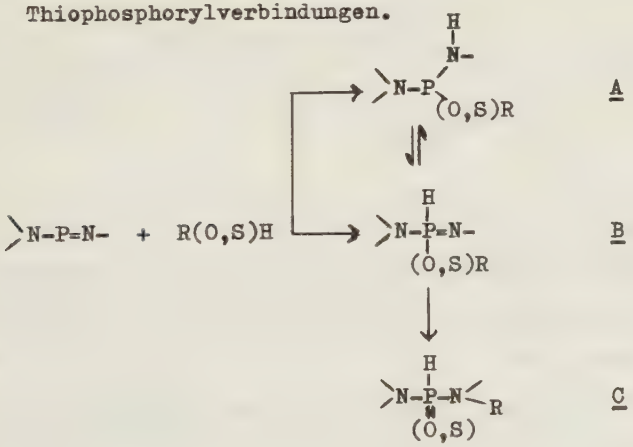
4.1 Solvolysereaktionen mit Alkoholen und Thioalkoholen

Bei der Umsetzung von Phospha(III)azenen mit Alkoholen und Thioalkoholen sind unter Koordinationsaufweitung am Phosphor formal 3 Reaktionstypen zu erwarten:

A : eine 1.2 - Addition an die P=N -Bindung unter Bildung von Aminophosphanen,

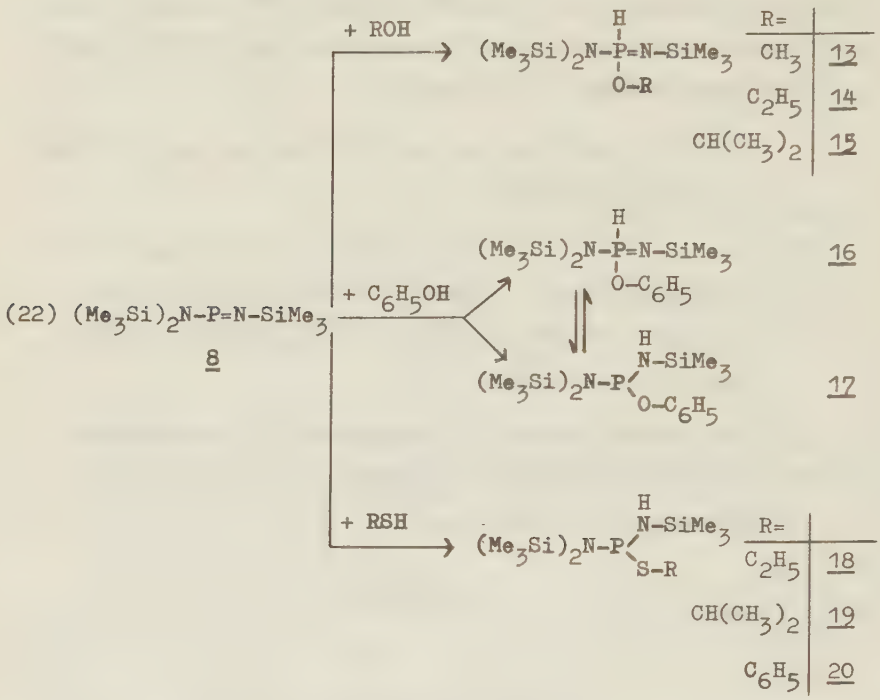
B : eine 1.1 - Addition am Phosphor unter Bildung von Hydridophosphazenen, wobei die Hydridophosphazene im Gleichgewicht mit den zu ihnen tautomeren Aminophosphanen stehen können,

C : eine Michael-Arbusov-Umlagerung der Hydridophosphazene unter Bildung der entsprechenden Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylverbindungen.



Während die Reaktion von 8 mit Thioalkoholen ausschließlich nach A unter Bildung der Aminophosphane abläuft, erhält man bei der Alkoholyse in Abhängigkeit vom Substituenten sowohl Hydridophosphazene als auch Aminophosphane (Gl.22). Eine Michael-Arbusov-Umlagerung der Hydridophosphazene konnte aufgrund spek-

troskopischer Befunde zweifelsfrei ausgeschlossen werden.



Die Reaktion von 8 mit Phenol führt zu einem Tautomerengemisch von Hydridophosphazen 16 und Phosphan 17 im Verhältnis 1 : 3 (bei Raumtemperatur), das sich nicht in die Komponenten auftrennen läßt.

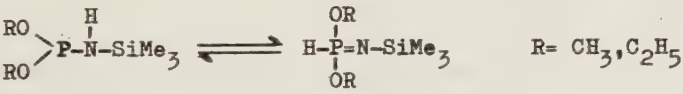
Setzt man 8 unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit CH_3CH_2OH sondern mit CF_3CH_2OH um, so zeigt das ^1H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung, daß kein Hydridophosphazen mehr gebildet wird. Da hier neben der 1.2-Additon des fluorierten Alkohols (Phosphanbildung) weitere Isomere durch Umlagerung der CF_3-Gruppe auftraten, wurden die Produkte nicht näher untersucht.

Die Tendenz der Verschiebung des Gleichgewichtes von (A) nach (B)

(A) (B)

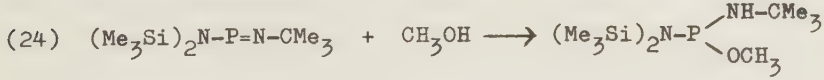
in der Reihe R = Perfluoralkyl, Phenyl, Alkyl steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von A.Schmidtpeter [29], wonach basizitätssteigernde Substituenten am Phosphor die PH-Form (B) stabilisieren.

Das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichts zwischen NH- und PH-Form wurde auch für Dialkyl-(trimethylsilylamido)-phosphite (I) beobachtet [30]. Bei Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht reversibel nach (II) verschoben.

(23) 

(I) (II)

$(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 reagiert im Gegensatz zu 8 (s. Gl.22) mit CH_3OH wahrscheinlich aufgrund eines gegenüber 8 größeren Ylidcharakters der P=N -Bindung unter 1.2-Addition des Methanols zum Aminophosphan [24]:

(24) 

4.1.2 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 13 - 20 :

In einem 100 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 50 mMol (14g) Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan 8 vorgelegt und unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 50 mMol des entsprechenden Alkohols bzw. Thioalkohols (für 13 - 17 jeweils gelöst in 30 ml Cyclohexan) versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht, 2-3 Stunden wird nachgerührt und anschließend nach Abziehen des Lösungsmittels (bei 13 - 17) im Ölpumpenvakuum bei 0.1 Torr fraktionierend destilliert:

Ausbeuten und Siedepunkte der Verbindungen 13 - 20

Nr.	erhalten [g (mMol)]	Ausbeute [%]	Kp. [°C/Torr]
13	13 (42)	84	66/0.1
14	14 (43)	86	68/0.1
15	16 (47)	94	79/0.1
Isomeren-gemisch 16 + 17	16 (43)	86	103-106/0.1
18	15 (44)	88	83-84/0.1
19	16 (45)	90	107-108/0.1
20	15 (38)	76	128-130/0.1

13

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-methoxy-hydrido-phosphazen

$C_{10}H_{31}N_2OPSi_3$ MGW: 310.57

Ber.: C 38.67 H 10.06 N 9.02 P 9.97

Gef.: C 38.39 H 9.76 N 8.90 P 10.16

Massenspektrum:

m/e: 310 M (6%); 295 M-CH_3 (14%); 280 M-$2CH_3$ (62%); 264 M-(OCH_3, CH_3) (2%); 237 M-$Si(CH_3)_3$ (17%); 222 M-$NHSi(CH_3)_3$ (100%) und weitere Bruchstücke.

IR: 2980 sch, 2955 sst, 2900 m, 2835 m, 2800 sch, 2360 m, 1438 m, 1400 sch, 1360 sch, 1315 st, 1265 sch, 1250 sst, 1178 m, 1065 sch, 1031 st, 995 st, 962 sst, 888 st, 845 sst, 770 st, 748 m, 678 st, 665 sch, 648 m, 621 m, 608 s, 585 s, 515 s, 465 s, 440 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -3.46 ppm (OCH_3) , $^3J(HP)$ = 13.5 Hz

14

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-äthoxy-hydrido-phosphazen

$C_{11}H_{33}N_2OPSi_3$ MGW: 324.60

Ber.: C 40.70 H 10.25 N 8.63 P 9.54

Gef.: C 41.20 H 10.05 N 8.78 P 9.58

Massenspektrum: 324 M (5%); 236 M-$NHSi(CH_3)_3$ (100%).

IR: 2980 m, 2955 sst, 2900 m, 2835 sch, 2800 sch, 2360 m, 2340 sch, 1438 m, 1400 sch, 1390 m, 1368 st, 1315 st, 1265 sch, 1250 sst, 1185 s, 1158 s, 1100 m, 1065 m, 1030 st, 1000 st, 970 sst, 940 sst, 888 sst, 845 sst, 768 st, 748 st, 678 st, 665 sch, 650 m, 620 m, 608 s, 585 s, 530 s, 510 s, 450 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -1.25 ppm ($OCCH_3$), -3.84 ppm (OCH_2),
$^3J(HH)$ = 7.1 Hz, $^3J(HP)$ = 8.8 Hz

15

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-iso-propoxy-hydridophosphazen

$C_{12}H_{35}N_2OPSi_3$ MGW: 338.63

Ber.: C 42.56 H 10.42 N 8.27 P 9.15

Gef.: C 42.62 H 10.20 N 8.27 P 9.13

Massenspektrum:

m/e: 338 M (15%); 323 M-CH_3 (14%); 295 M-$CH(CH_3)_2$ (32%); 281 M-$[CH(CH_3)_2,CH_3]$+H (54%); 266 M-$[CH(CH_3)_2,2CH_3]$+H (43%); 251 M-$[CH(CH_3)_2,3CH_3]$+H (73%); 223 M-$[Si(CH_3)_3,CH(CH_3)_2]$+H (23%); 209 M-$[NSi(CH_3)_3,CH(CH_3)_2]$+H (59%); 193 M-$[NSi(CH_3)_3,OCH(CH_3)_2]$+H (100%) und weitere Bruchstücke.

IR: 2970 st, 2950 sst, 2900 m, 2820 sch, 2800 sch, 2355 m, 1460 sch, 1440 m, 1400 sch, 1375 sch, 1368 sst, 1310 sst, 1265 sch, 1250 sst, 1175 m, 1139 m, 1113 st, 1055 st, 990 sst, 950 sst, 898 sch, 875 sch, 850 sst, 830 sch, 768 st, 758 st, 676 st, 650 sch, 623 s, 609 s, 585 s, 501 m, 420 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -1.24 ppm ($OCCH_3$), $^4J(HP)$ = 1.2 Hz,
δ^1H = -4.47 ppm (OCH), $^3J(HH)$ = 6.2 Hz, $^3J(HP)$ = 10.9 Hz

16 + 17 (Isomerengemisch)

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phenoxy-hydrido-phosphazen bzw. Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylamido-phenoxyphosphan

$C_{15}H_{33}N_2OPSi_3$ MGW: 372.65

Ber.: C 48.35 H 8.93 N 7.52 P 8.31

Gef.: C 48.72 H 8.61 N 7.57 P 8.31

Da ein nicht trennbares Isomerengemisch vorliegt, wird auf die Angabe der Massenspektren verzichtet.

IR: 3365 m, 3085 s, 3060 m, 3035 m, 3025 s, 2980 sch, 2955 sst, 2895 m, 2800 s; 2365 m,br; 1923 s, 1594 sst, 1490 sst, 1450 s, 1400 sch, 1357 m; 1325 m,br; 1250 sst, 1219 sch, 1186 st, 1160 m, 1068 m, 1050 m, 1020 sch, 1005 st, 975 sst, 930 sst, 900 sst, 840 sst, 760 sst, 688 sst, 652 sch, 622 m, 608 m, 565 m, 505 st, 480 sch, 440 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = (-6.1) - (-6.4) ppm (C_6H_5)

18

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylamido-äthylmercaptophosphan

$C_{11}H_{33}N_2PSSi_3$ MGW: 340.66

Ber.: C 38.78 H 9.76 N 8.22 P 9.09 S 9.41

Gef.: C 38.83 H 9.54 N 8.07 P 8.93 S 9.36

Massenspektrum:

m/e: 340 M (4%); 339 M-H (1%); 325 M-CH_3 (3%); 311 M-C_2H_5 (3%); 295 M-(C_2H_5,CH_3,H) (2%); 279 M-SC_2H_5 (100%) und weitere Bruchstücke.

IR: 3370 m, 2970 sch, 2955 sst, 2925 m, 2895 m, 2870 s, 2840 sch, 1445 m, 1400 m, 1370 m, 1295 sch, 1249 sst, 1188 st, 1095 s, 1050 s, 921 st, 895 sst, 885 sch, 850 sst, 825 sch, 759 st, 750 sch, 679 st, 647 s, 619 m, 605 m, 545 s, 498 st, 422 s, 382 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -1.22 ppm ($SCCH_3$), -2.72 ppm (SCH_2), $^3J(HH)$ = 7.5 Hz; $^3J(HP)$ = 9.3 Hz

19

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylamido-iso-propylmercaptophosphan

$C_{12}H_{35}N_2PSSi_3$ MGW: 354.68

Ber.: C 40.64 H 9.94 N 7.89 P 8.73 S 9.04

Gef.: C 40.44 H 9.80 N 8.00 P 8.63 S 9.10

Massenspektrum:

m/e: 354 M (4%); 353 M-H (1%); 339 M-CH_3 (3%); 311 M- $CH(CH_3)_2$ (21%); 295 M-$CH(CH_3)_2$,CH_3,H(13%); 279 M-$SCH(CH_3)_2$ (100%) und weitere Bruchstücke.

IR: 3370 m, 2970 sch, 2955 sst, 2925 m, 2895 m, 2860 m, 1458 s, 1444 m, 1399 m, 1378 m, 1361 m, 1300 s, 1249 sst, 1188 st, 1151 m, 1105 s, 1049 m, 980 s, 915 sst, 895 sst, 880 sst, 850 sst, 825 sch, 758 st, 750 sch, 670 st, 645 s, 630 s, 618 m, 603 m, 545 s, 505 st, 430 s, 380 s (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -1.32 ppm ($SCCH_3$), $^4J(HP)$ = 0.85 Hz,
δ^1H = -2.87 ppm (SCH), $^3J(HH)$ = 6.8 Hz, $^3J(HP)$ = 13.5 Hz

20

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylamido-phenylmercaptophosphan

$C_{15}H_{33}N_2PSSi_3$ MGW: 388.74

Ber.: C 46.34 H 8.55 N 7.20 P 7.96 S 8.24

Gef.: C 46.11 H 8.32 N 7.06 P 7.85 S 8.19

Massenspektrum:

m/e: 388 M (1%); 387 M-H (1%); 373 M-CH_3 (5%); 311 M-C_6H_5 (3%); 295 M-C_6H_5,CH_3,H (1%); 279 M-SC_6H_5 (100%) und weitere Bruchstücke.

IR: 3370 m, 3070 m, 3055 m, 2970 sch, 2955 sst, 2900 st, 1580 st, 1570 sch, 1472 st, 1437 st, 1400 m, 1296 m, 1260 sch, 1248 sst, 1188 st, 1084 m, 1063 m, 1023 st, 920 sst, 885 sst, 845 sst, 820 sch, 757 m, 740 sst, 686 sst, 675 sch, 647 m, 620 m, 605 m, 575 s, 545 s, 504 st, 465 sst, 422 s, 375 m (cm^{-1}).

NMR: δ^1H = -7.25 (SC_6H_5).

4.1.3 Spektroskopischer Teil

Die IR-Daten der Hydridophosphazene 13 bis 16 und der Aminophosphane 17 bis 20 sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Die für diese Verbindungen charakteristischen Absorptionen gehen aus Tabelle VI hervor, ferner enthält Tabelle VI die NMR-Daten von 13 bis 20.

Die intensitätsstarken und breiten Banden bei 1310-1325 cm^{-1} belegen die für die Verbindungen 13 bis 16 angegebene Phosphazenstruktur. Für die im Falle einer Michael-Arbuov-Umlagerung der Hydridophosphazene 13 bis 16 auftretenden isomeren Phosphoryl-Verbindungen wäre eine starke und scharfe Bande, ν(P=O), unterhalb 1250 cm^{-1} zu erwarten, die jedoch nicht beobachtet wird.

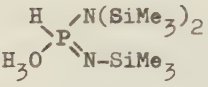
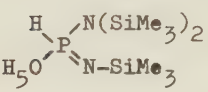
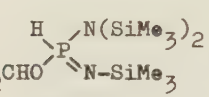
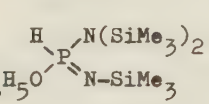
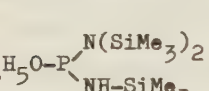
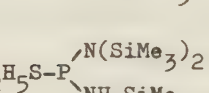
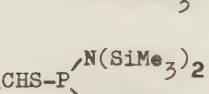
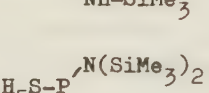
Eine weitere Bestätigung der Phosphazenstruktur von 13 bis 16 liefern die ^{29}Si-NMR-Spektren, die eine Iminosilylgruppe ($\delta^{29}Si$ = + 12 bis + 14 ppm) mit einer P-N-Si -Kopplung von $\approx$ 30 Hz anzeigen.

ν (PH) findet man für 13 bis 16 lagekonstant um 2360 cm^{-1}.

Die ^{31}P-Verschiebungen der Hydridophosphazene zeigen eine Abhängigkeit vom sterischen Einfluß des Substituenten -OR und liegen mit - 4.1 bis + 9.7 ppm ebenso wie die PH-Kopplungskonstanten (580-600 Hz) in dem erwarteten Bereich.

Charakteristisch für die Aminophosphane 17 bis 20 sind die NH-Absorptionen um 3370 cm^{-1}. Die NMR-Daten von 17 bis 20 stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Tab. VI NMR- und IR-Daten der Verbindungen 13 - 20 :

	Verbindung	$\delta^{31}P$ [ppm]	$^1J(HP)$ [Hz]	δ^1H [ppm]	$^4J(HP)$ [Hz]	$\delta^{29}Si$ [ppm]	$^2J(SiP)$ [Hz]
13		-4.1	587.4	-0.28 -0.01	0.50 0.56	-6.2 +13.2	0.7 29.4
14		+6.6	585.7	-0.27 -0.01	0.44 0.56	-6.2 +13.2	0.7 30.1
15		+8.6	581.9	-0.27 -0.01	0.46 0.56	-6.1 +14.1	0.7 30.5
16		+9.7	598.8	-0.34 +0.15	0.42 0.60	-7.4 +12.0	0.7 29.0
17		-42.2	-	-0.28 -0.10	1.52 1.02	-5.1 -4.8	13.7 26.9
18		-111.8	-	-0.28 -0.15	1.48 1.00	-6.3 -4.9	13.0 28.9
19		-109.7	-	-0.27 -0.15	1.56 1.06	-6.3 -4.7	13.2 29.2
20		-122.0	-	-0.28 -0.01	1.58 1.04	-7.0 -6.1	13.2 29.2

Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen 13 - 20 :

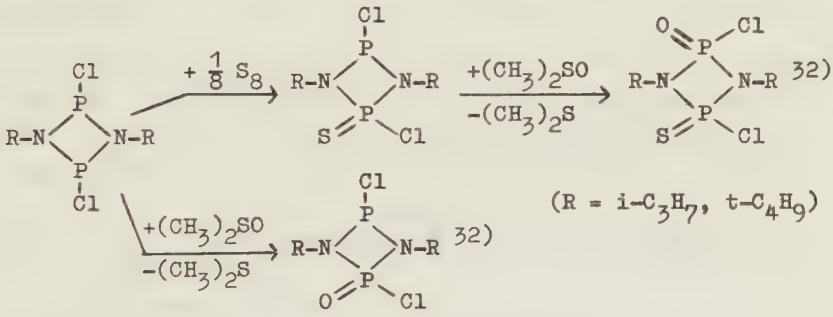
Verbindung	ν(PH) [cm^{-1}]	ν(NH) [cm^{-1}]	ν(P=N) [cm^{-1}]
13	2360	-	1315
14	2360	-	1315
15	2355	-	1310
16	2365	-	1325
17	-	3365	-
18, 19, 20	-	3370	-

4.2 Umsetzungen mit O_2, N_2O_3, $(CH_3)_2SO$ und S_8

Da die Oxydation von Phosphanen und Diazadiphosphetidinen durch Elemente der 6. Hauptgruppe relativ glatt abläuft, z.B.:

(25) $PF_2N(SiMe_3)_2 \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2,\ \frac{1}{8}S_8,\ Se} (O,S,Se)=PF_2N(SiMe_3)_2$ [31]

(26)



32)

32)

(R = i-C_3H_7, t-C_4H_9)

war es naheliegend, diese Reaktionen auch mit Phospha(III)azenen durchzuführen.

Während die Oxydation der Phospha(III)azene 8 und 9 mit O_2, N_2O_3 und $(CH_3)_2SO$ entweder zu Polymeren oder zu Produktgemischen führt, die nicht näher charakterisiert werden konnten, - Derivate der Metaphosphorsäure wurden nicht nachgewiesen-

(27) $R_2N-P=N-R' \xrightarrow{+\ O_2,\ N_2O_3,\ (CH_3)_2SO} R_2N-P(=O)-N-R'$

8 R=R'=$SiMe_3$

9 R=$SiMe_3$, R'=CMe_3

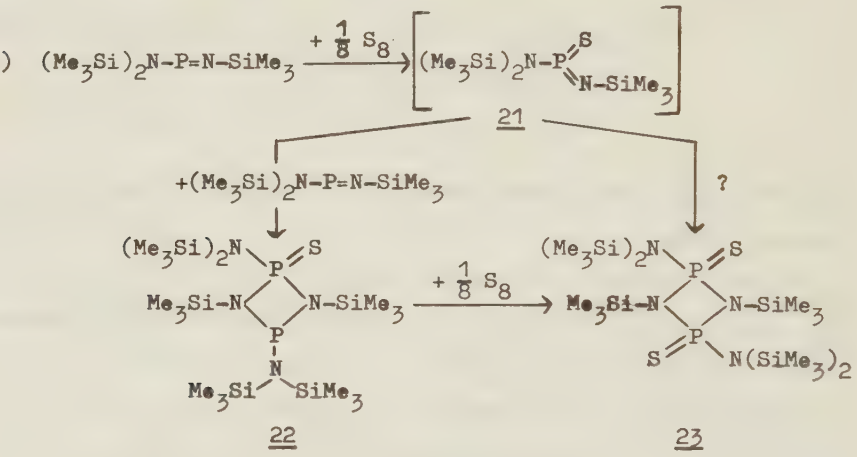
erhält man bei der Oxydation von 8 und 9 mit Schwefel Derivate der monomeren Metathiophosphorsäure bzw. deren Folgeprodukte (Gl. 28 und 29).

$(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 reagiert exotherm mit Schwefel unter Bildung eines Metathiophosphorsäurederivats 21, das nicht isoliert werden kann sondern in einer (2 + 2)-Cycloaddition mit weiterem Phospha(III)azen in das Thia-diazadiphosphetidin-Derivat 22 übergeht.

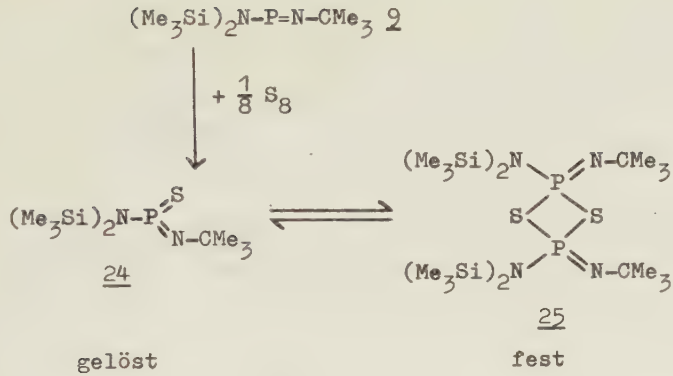
22 läßt sich durch Schwefel in das Dithia-diazadiphosphetidin 23 überführen. Eine Entscheidung darüber, ob 23 auch direkt durch Dimerisation von 21 entsteht, konnte über eine ^{31}P-NMR-spektroskopisch kontrollierte Reaktion nicht getroffen werden.

Die Diazadiphosphetidine 22 und 23 liegen nach den NMR-Daten jeweils in nur einer Isomerenform vor.

(28)



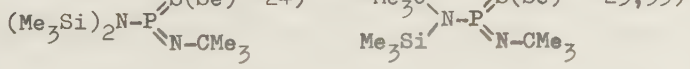
Im Gegensatz zur Reaktion (28) bleibt die Oxydation von $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 mit Schwefel auf der Stufe des monomeren Metathiophosphorsäurederivats 24 stehen (Gl. 29); man erhält einen farblosen destillierbaren Festkörper (Kp. 73°C/0.2 Torr; Fp. 49-50°C).



Während die monomere Struktur von 24 durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, Massen-, (^{1}H, ^{29}Si, ^{31}P-)NMR- und IR-Spektrum gesichert ist, wobei der Festkörper ausschließlich in Lösung bzw. in der Gasphase (Massenspektrum) vermessen wurde, zeigt eine soeben von B.Krebs und S.Pohl durchgeführte Röntgenstrukturanalyse[27], daß in festem Zustand nicht das monomere Metathiophosphorsäurederivat 24 sondern das Dimere von 24, ein Dithiodiphosphetidin 25*), vorliegt.

Die tert.-Butyliminogruppen des Dithiodiphosphetidins 25 stehen in cis-Stellung, der P-S Bindungsabstand beträgt 2.08 bzw. 2.13 Å (unverfeinert). Zum Vergleich: S=P = 1.85 Å in $S{=}PCl_3$.

Unabhängig von uns wurde Verbindung 24 auf gleichem Weg auch von O.J.Scherer und N.Kuhn dargestellt. Diese Autoren beschreiben ferner folgende Metathio-und Metaselenophosphorsäurederivate:



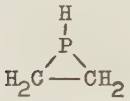
*) NMR- und Raman-Festkörpermessungen von 25 sowie Untersuchungen zum Gleichgewicht von 24/25 in Lösung bzw. in festem Zustand sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

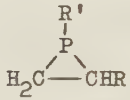
4.3 Umsetzungen mit CH_2N_2 und $(CF_3)_2CN_2$

Bei der Umsetzung von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 mit Diazomethan läßt sich das Ylid 26 nicht fassen, sondern reagiert mit dem Diazoalkan weiter unter 1,2-Cycloaddition zum λ^5-Phosphiran 27 [34)]

(30) $R_2N-P=N-R$ (8, R=$SiMe_3$) $\xrightarrow[-N_2]{+CH_2N_2}$ $\left[R_2N-P(=N-R)(=CH_2)\right]$ (26) $\xrightarrow[-N_2]{+CH_2N_2}$ $R_2N-P(=N-R)(H_2C-CH_2)$ (27)

Verbindungen vom Phosphiran-Typ sind in der Literatur bisher nur mit dreibindigem Phosphor bekannt.[35-38)]





R=H; R'=D,CH_3,C_6H_5
R'=H; R=CH_3,C_2H_5

27 ist eine destillierbare, farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich bei längerem Aufbewahren bereits bei Raumtemperatur unter Verfärbung zersetzt.
Bei der Darstellung des Phosphirans 27 führen Spuren von Feuchtigkeit unter anderem zur Bildung von $R_2N-P(OCH_3,CH_3)=N-R$, das sich destillativ nur unvollständig von 27 trennen läßt.

Die am Iminstickstoff tert.-butylsubstituierten Phospha(III)-azene $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ und $(i-C_3H_7)_2N-P=N-CMe_3$ reagieren zwar auch mit Diazomethan (es wird N_2-Abspaltung beobachtet), jedoch erhält man bei der Destillation der Reaktionsgemische fast quantitativ wieder die eingesetzten Phospha(III)azene.

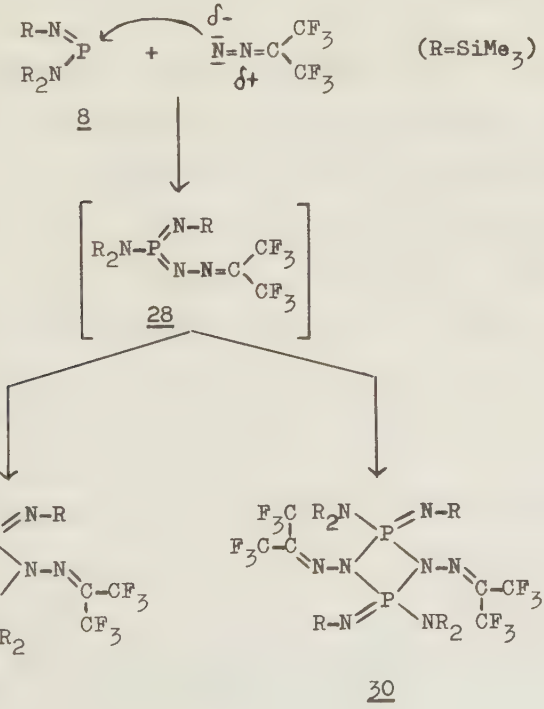
Die Umsetzung von 8 mit Bis(trifluormethyl)diazomethan führt wie bei Reaktion (30) zunächst zu einem nicht isolierbaren

Ylid 28 ($(CF_3)_2CN_2$ spaltet im Gegensatz zu dem wesentlich instabileren CH_2N_2 keinen Stickstoff ab), das mit weiterem Phospha(III)azen unter (2 + 2) -Cycloaddition das Diazadiphosphetidin 29 bildet (Gl.31).

Wird Reaktion (31) mit einem Überschuß an $(CF_3)_2CN_2$ durchgeführt, so erhält man einen Festkörper mit der analytischen Zusammensetzung des Intermediärproduktes 28 jedoch der doppelten Molmasse, für den die Struktur des Diazadiphosphetidins 30 angenommen wird.

29 liegt aufgrund der NMR-Daten in nur einer Isomerenform vor.

(31)



4.4 Experimenteller Teil

22 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1-thia-2,4,1λ^5,3λ^3-diazadiphosphetidin

Zu 56 mMol (1.8g) S_8 gelöst in 30 ml CS_2 werden bei 50°C 90 mMol (25g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 getropft. Anschließend wird bei gleicher Temperatur etwa 3 Stunden gerührt. Der nach Abkühlung und Einengung der Reaktionslösung ausfallende farblose Festkörper wird abfiltriert und mit wenig CS_2 gewaschen. Sublimation bei 150°C/10^{-2} Torr oder Umkristallisation des Rohproduktes aus C_6H_{12} ergibt 12 g 22 (45% bezogen auf eingesetztes 8), Fp. 127°C (Zers.).

$C_{18}H_{54}N_4P_2SSi_6$ MGW ber.: 588.72 gef.: 562

Ber.: C 36.72 H 9.17 N 9.52 P 10.52 S 5.45
Gef.: C 36.29 H 9.28 N 9.97 P 10.85 S 6.05

Massenspektrum
m/e: 588 M (28%); 573 M-CH_3 (22%); 515 M-$Si(CH_3)_3$ (45%); 500 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (45%); 483 M-$Si(CH_3)_3$,S (100%) und weitere Bruchstücke.

IR im Bereich 1300 $cm^{-1} > \nu > 500$ cm^{-1}:
1270 sch; 1250 st; 954 st, 925 st: ν_{as}(PN-Ring) und ν_{as}(SiN); 895 s; 848 sst; 800 m; 755 sch; 725 m; 688 s-m; 645 s; 632 s; 566 s cm^{-1}.

23 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-dithia-2,4,1λ^5,3λ^5-diazadiphosphetidin

50 mMol (14g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 62 mMol (2g) S_8 in 30 ml CS_2 getropft, die Reaktionslösung wird 3 Stunden gerührt. Nach Einengen und Abkühlung

der Reaktionslösung auf 0°C wird der ausgefallene farblose Festkörper abfiltriert und überschüssiger Schwefel mit wenig CS_2 herausgewaschen. Der Festkörper wird aus CS_2 umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 11 g 23 (71% bezogen auf eingesetztes 8), farblose Nadeln Fp. 149-152°C (Zers.).

23 wird auch bei der Reaktion von 22 mit S_8 erhalten, wobei 22 gelöst in CS_2 mit einem Überschuß an S_8 3 Stunden unter Rückfluß gekocht wird. Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie oben.

$C_{18}H_{54}N_4P_2S_2Si_6$ MGW ber.: 620.78 gef.: 636

Ber.: C 34.83 H 8.70 N 9.03 P 9.98 S 10.33
Gef.: C 33.46 H 8.34 N 9.56 P 10.71 S 10.01

Massenspektrum
m/e: 620 M (1%); 605 M-CH_3 (10%); 588 M-S (32%); 573 M-S,CH_3 (3%); 547 M-$Si(CH_3)_3$ (8%); 532 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (100%) und weitere Bruchstücke.

IR im Bereich 1300 $cm^{-1} > \nu > 500\ cm^{-1}$
1250 st; 980 sch; 944 st, 930 sch: ν_{as}(PN-Ring) und ν_{as}(SiN); 898 m; 842 sst; 770 m; 755 m; 690 s; 628 s cm^{-1}.

24 Bis(trimethylsilyl)amino-tert.-butyliminophosphansulfid

42 mMol (11g) $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 gelöst in 20 ml C_6H_{12} werden bei Raumtemperatur mit 47 mMol (1.5g) S_8 versetzt und 2 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 10 g 24 (81%), farblose Kristalle Kp. 73°C/0.2 Torr, Fp. 49-50°C.

$C_{10}H_{27}N_2PSSi_2$ MGW ber.: 294.29 gef.: 287

Ber.: C 40.81 H 9.17 N 9.51 P 10.52 S 10.89

Gef.: C 40.63 H 8.92 N 9.41 P 10.26 S 10.88

Massenspektrum

m/e: 294 M (42%); 279 M-CH_3 (100%); 262 M-S (5%); 222 M-$C(CH_3)_3$, CH_3 (77%); 221 M-$Si(CH_3)_3$ (69%); 206 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (14%); 189 M-$Si(CH_3)_3$,S (18%) und weitere Bruchstücke.

27 3-Bis(trimethylsilyl)amino-3-trimethylsilylimino-3λ^5-phosphiran

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 250 ml einer mehrfach getrockneten, bei 0°C gesättigten ätherischen Diazomethanlösung unter Rühren und Kühlung (0°C) 50 mMol (14g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 gelöst in 50 ml Äther tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 3-4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Äther sowie unumgesetztes Diazomethan werden abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 10 g 27 (65%), farblose Flüssigkeit Kp. 67-68°C/0.1 Torr.

$C_{11}H_{31}N_2PSi_3$ MGW ber.: 306.32 gef.: 312

Ber.: C 43.13 H 10.12 N 9.14 P 10.11

Gef.: C 42.90 H 10.20 N 9.25 P 10.00

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Phosphirans 27 konnte kein brauchbares Massenspektrum erhalten werden.

29 2-Trimethylsilyl-4-bis(trifluormethyl)azomethan-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1-trimethylsilylimino-2,4,1λ^5,3λ^3-diazadiphosphetidin

Bei 0°C werden zu 25 mMol (7g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 gelöst in 40 ml C_6H_{12} über einen Trockeneiskühler 17 mMol (3g) $(CF_3)_2CN_2$ kondensiert. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und etwa 2 Stunden gerührt. Der nach Einengen der Reaktionslösung ausfallende weiße Festkörper wird abfiltriert und sublimiert. Sublp. 130-135°C/10^{-2} Torr. Ausbeute 4 g 29 (44% bezogen auf eingesetztes 8).

$C_{21}H_{54}N_6F_6P_2Si_6$ MGW: 734.51

Ber.: C 34.34 H 7.35 N 11.44 F 15.52 P 8.43
Gef.: C 33.60 H 7.28 N 11.79 F 15.60 P 8.40

Massenspektrum
m/e: 734 M (6%); 719 M-CH_3 (22%); 715 M-F (2%); 665 M-CF_3 (4%); 661 M-$Si(CH_3)_3$ (2%); 582 (3%); 570 M-$NC(CF_3)_2$ (57%); 556 M-$N_2C(CF_3)_2$ (9%); 483 M-$N_2C(CF_3)_2$,$Si(CH_3)_3$ (13%); 365 $[(CH_3)_3Si]_2NP[NSi(CH_3)_3]_2$ (38%); 350 $[(CH_3)_3Si]_2NP[NSi(CH_3)_3]_2-CH_3$ (100%) und weitere Bruchstücke.

IR (charakteristische Absorptionen):
1596 st: ν(C=N); 1360 sst: ν(P=N); 1165 m, 1148 sst, 1133 m, 1112 m cm^{-1}: $\nu(CF_3)$.

30 $C_{24}H_{58}N_8F_{12}P_2Si_6$ MGW: 912.66

Wird bei der Darstellung von 29 so verfahren, daß bei 0°C $(CF_3)_2CN_2$ vorgelegt und eine äquimolare Menge 8 gelöst in C_6H_{12} zugetropft wird, läßt sich in einer Ausbeute von 30% ein schwach gelber Festkörper isolieren (Aufarbeitung der Reaktionslösung wie bei 29), der bereits in kristalliner Form nur kurze Zeit haltbar ist und in Lösung in unübersichtlicher Weise zerfällt.

Ber.: C 31.58 H 5.92 N 12.27 F 24.98 P 6.79

Gef.: C 31.56 H 5.94 N 12.39 F 25.30 P 7.03

Massenspektrum

m/e: 912 M (34%); 897 M-CH_3 (22%); 893 M-F (5%); 839 M-$Si(CH_3)_3$ (10%); 766 (100%) und weitere Bruchstücke.

4.5 Spektroskopischer Teil

Die IR-Absorptionen der Verbindungen 24 und 27 sind in Tabelle VII versuchsweise zugeordnet.

Charakteristisch für das λ^5-Phosphiran 27 ist die intensitätsschwache Bande bei 3060 cm^{-1}, die einer CH-Ringvalenzschwingung zuzuordnen ist. Während für 27 ν(P=N) als starke und breite Absorption bei 1305 cm^{-1} beobachtet wird, ist eine zweifelsfreie Zuordnung von ν(P=N) für das Thiophosphoran 24 nicht möglich.

Die NMR-Daten der Verbindungen 22, 23, 24, 27 und 29 gehen aus Tabelle VIII hervor.

Die Diazadiphosphetidine 22, 23 und 29 ergeben für die Protonen der Trimethylsilylgruppen komplexe Spektren, die nicht vollständig ausgewertet werden konnten.

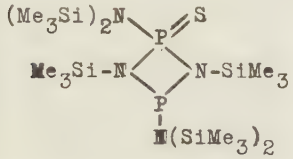
Auffallend ist die chemische Verschiebung δ^{31}P beim λ^5-Phosphiran 27, die mit + 66.9 ppm eine im Vergleich zu entsprechend substituierten acyclischen Verbindungen relativ starke Abschirmung des ^{31}P-Kerns anzeigt, ein Befund, der durch die ungewöhnliche Hybridisierung des vierbindigen Phosphors in einem gespannten Ring erklärt werden kann.

Das Protonenspektrum von 27 zeigt für die Methylenprotonen die zu erwartende AA'BB'X - Struktur mit einer PH-Wechselwirkung von 10.8 und 11.0 Hz.

Tab. VII : IR-Spektren der Verbindungen 24 und 27

24		27	
IR	versuchsweise Zuordnung	IR	versuchsweise Zuordnung
1400 $cm^{-1} > \nu > 600\ cm^{-1}$			
1362 m	$\delta_s(CCH_3)$	3060 s	ν(CH-Ring)
1252 st	$\delta_s(CH_3)$ und ν(P=N)?	2980 sch	$\nu_{as}(CH_3)$
1220 m	ν_{as}(N-C)	2950 sst	$\nu_s(CH_3)$
1200 sch		2900 m	
1035 sch	C-C Gerüstschw.	1435 sch	$\delta_{as}(CH_3)$
1019 m		1400 sch	
995 st	ν(P-N)	1360 sch	
943 st	ν_{as}(SiN)	1305 sst,br	ν(P=N)
865 sch	$\varrho_{as}(CH_3)$	1252 sst	$\delta_s(CH_3)$
848 sst		1242 sch	
759 s-m	ν(P=S)	1150 s	
691 s		1105 s	
632 s	ν(SiC)	1000 sst	ν_{as}(SiN)
620 s		965 st	$\delta_{wag}(CH_2)$
		950 sch	
		918 st	$\delta_{rock}(CH_2)$
		891 sst	ν(P-N)
		840 sst,br	$\varrho_{as}(CH_3)$
		759 m	$\varrho_s(CH_3)$
		748 m-st	
		713 m	ν(PC)
		683 m	
		652 s	ν(SiC)
		621 s-m	
		547 s	γ(SiN) und
		425 m	γ_s(SiN)

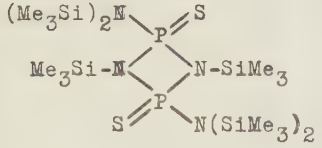
Tab.VIII NMR-Daten der Verbindungen 22,23,24,27,29 :

22 

^{1}H-NMR: komplexes Spektrum im Silylbereich von -0.32 bis -0.54 ppm

^{31}P-NMR: δP(V) -64.5 ppm; δP(III) -120.5 ppm; $^{2}J(P^{III}P^{V})$ 36.6 Hz

---

23 

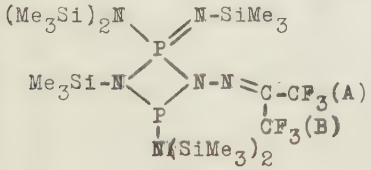
^{1}H-NMR: δ(>NSiMe$_3$) -0.22 ppm, ^{4}J(HP) 0.28 Hz

δ[N(SiMe$_3$)$_2$] -0.37 ppm, $^{4}J(HP)+^{6}J(HP')$ 1.0 Hz; und

δ[N(SiMe$_3$)$_2$] -0.49 ppm, $^{4}J(HP)+^{6}J(HP')$ 0.2 Hz

^{31}P-NMR: δ -41.8

---

29 

^{1}H-NMR: δ(P=NSiMe$_3$) -0.09 ppm, ^{4}J(HP) 0.45 Hz;

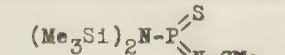
komplexes Spektrum im Silylbereich von -0.33 ppm bis -0.40ppm

^{19}P-NMR: δ[CF$_3$(A)] +65.28 ppm, δ[CF$_3$(B)] +60.41 ppm;

^{4}J(FF) 7.1 Hz; J[P...F(B)] 73.0 Hz

^{31}P-NMR: δP(V) +9.9 ppm; δP(III) -124.2 ppm; $^{2}J(P^{III}P^{V})$ 12.0 Hz

---

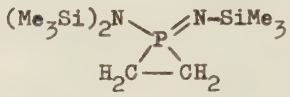
24 

^{1}H-NMR: δ(SiMe$_3$) -0.40 ppm; δ(CMe$_3$) -1.35 ppm, ^{4}J(HP) 1.72 Hz

^{29}Si-NMR: δ -12.06 ppm, ^{2}J(SiP) 2.4 Hz, ^{2}J(SiH) 6.6 Hz

^{31}P-NMR: δ -134.7 ppm

Fortsetzung Tab.VIII

27 

^{1}H -NMR: δ(Silylimino-H) +0.03 ppm, $^{4}J(HP)$ 0.55 Hz;
δ(Silylamino-H) -0.29 ppm
δ(Methylen-H)-1.35 ppm, $^{2}J(HP)$ 10.8 Hz
und -1.55 ppm, $^{2}J(HP)$ 11.0 Hz.

^{29}Si-NMR: δ(Silylimino-Si) +13.4 ppm, $^{2}J(SiP)$ 24.2 Hz;
δ(Silylamino-Si) -10.5 ppm.

^{31}P -NMR: δP +66.9 ppm.

5. Zur Synthese von Phospha(V)diazenen, Phosphor(V)verbindungen der Koordinationszahl 3

1919 zeigte H.Staudinger, daß Phosphane mit Alkyl- und Arylaziden unter N_2-Abspaltung zu den entsprechenden Monophosphazenen reagieren[39,40]:

(32) $\rangle P + RN_3 \longrightarrow -P(-)=N-R + N_2$ (R=Alkyl,Aryl)

Die Umsetzung von Phosphanen mit Silylazid führt zu N-silylierten Monophosphazenen[41,42]:

(33) $\rangle P + Me_3SiN_3 \longrightarrow -P(-)=N-SiMe_3 + N_2$

Stabile Phospha(III)azene (Amino-imino-phosphane) boten als Ausgangsverbindungen in einer Staudinger-Phosphan-Azid-Reaktion nun erstmals eine erfolgversprechende Synthesemöglichkeit für Phospha(V)diazene (Amino-diimino-phosphorane):

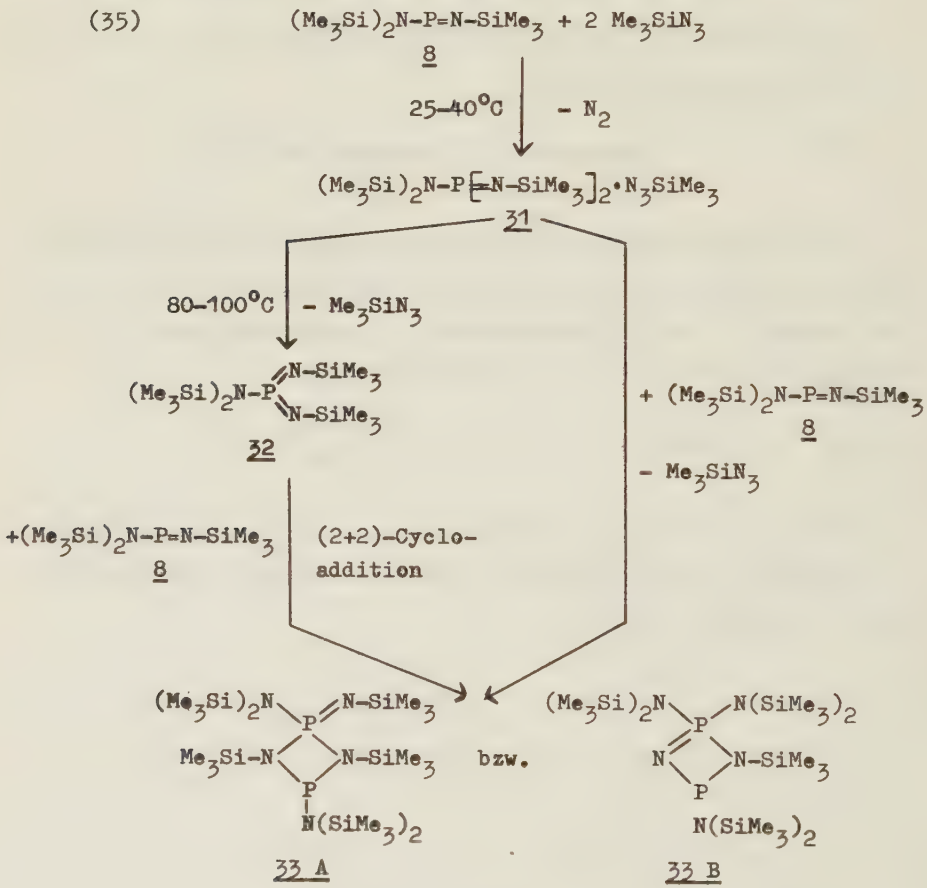
(34) $\rangle N-P=N- + RN_3 \longrightarrow \rangle N-P(=N-)(-N-) + N_2$

Über die Darstellung dieser durch $p_{\pi} - p_{\pi}$ Bindung stabilisierten Phosphor(V)verbindungen der Koordinationszahl 3 wird im folgenden Kapitel berichtet.

5.1 Umsetzungen von Phospha(III)azenen mit Silylazid und Alkylaziden

Die stark exotherme Reaktion von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 mit Silylazid führt bei Raumtemperatur zunächst zu einem Phosphoran-Silylazid-Addukt 31, das oberhalb 80°C Silylazid unter Bildung des Diiminophosphorans 32 abspaltet[43]:

(35)

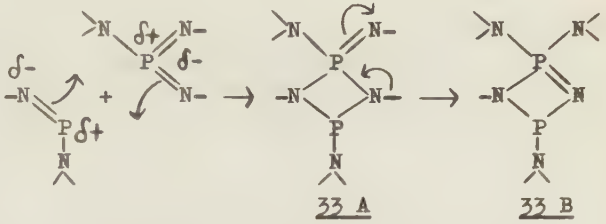


32, das erste isolierbare Phosphor(V)derivat mit der Koordinationszahl 3, ist ein sehr hygroskopischer, kristalliner Fest-

stoff, der sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von 32 erhält man einen Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus 33 A bzw. 33 B, der sowohl aus dem Phosphoran 32 als auch aus dem Addukt 31 bei Gegenwart des Phospha(III)azens 8 entsteht. Obwohl aufgrund mechanistischer Betrachtungen

(36) dipolare (2+2)-Cycloaddition

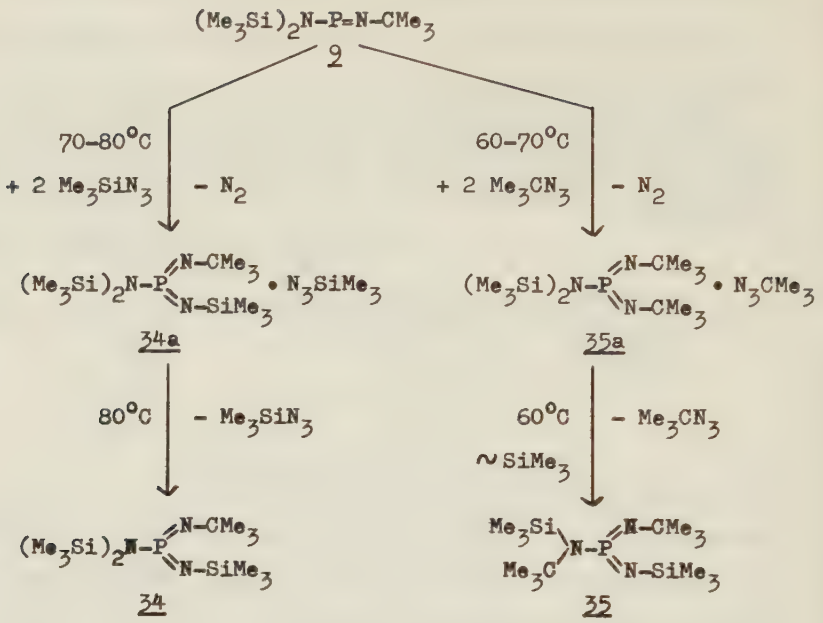


für den PN-Vierring nur eine Struktur mit einer exocyclischen Phosphazogruppierung 33 A in Frage kommen sollte, muß aufgrund von spektroskopischen Daten (das ^{1}H - und ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt keine Imino-N-gebundene Silylgruppe) auch Struktur 33 B mit einer endocyclischen Phosphazogruppe in Erwägung gezogen werden. Eine endgültige Entscheidung bleibt daher einer Kristallstrukturanalyse vorbehalten.

Im Gegensatz zur Reaktion (35) erfordern die Umsetzungen von $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 mit Silylazid und tert.-Butylazid erhöhte Temperaturen, N_2-Abspaltung setzt erst bei 60-80°C ein (Gl.37). Die Phosphoran-Azid-Addukte 34a und 35a wurden nicht isoliert.

Bei dem Diiminophosphoran 34 handelt es sich um einen hygroskopischen kristallinen Feststoff, der im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann; das Phosphoran 35 - 35 entsteht unter Austausch einer Trimethylsilylgruppe mit einer tert.-Butylgruppe - wird als viskose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit erhalten.

(37)



Bei diesen Umsetzungen von 9 mit Silyl- und tert.-Butylazid fand eine Untersuchung der Destillationsrückstände im Hinblick auf das Vorliegen von (2+2)-Cycloadditionsprodukten nicht statt.

Neben den Phosphan-Azidreaktionen (35) und (37) wurden auch Umsetzungen von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 mit Äthyl- und Phenylazid durchgeführt. Diese Reaktionen verlaufen jedoch uneinheitlich und weniger kontrollierbar, so daß es bisher nicht gelang, die Diiminophosphorane $(Me_3Si)_2N-P(=N-C_2H_5)(=N-SiMe_3)$ und $(Me_3Si)_2N-P(=N-C_6H_5)(=N-SiMe_3)$ zu isolieren.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsgemische ergab aber Hinweise auf das Vorliegen der entsprechenden Phosphoran-Azidaddukte.

Im Falle der Reaktion von 8 mit Phenylazid wurden ferner

^{31}P-NMR-spektroskopisch zwei (2+2)-Cycloadditionsprodukte aus Diiminophosphoran und Phospha(III)azen 8 nachgewiesen,

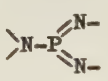
1. δ^{31}P(III) -92.3 ppm; δ^{31}P(V) +21.6 ppm; $^{2}J(P^{III}P^{V})$ 36 Hz
2. δ^{31}P(III) -78.9 ppm; δ^{31}P(V) +16.2 ppm; $^{2}J(P^{III}P^{V})$ 39 Hz

die allerdings nicht rein isoliert und näher charakterisiert werden konnten.

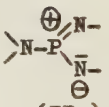
5.1.1 Zur Struktur von $(Me_3Si)_2N-P[=NSiMe_3]_2$

Die trigonal-planare Koordination des Phosphors im Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran 32 wurde kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt[44] (Abbildung 2).

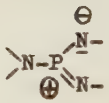
Die $P-N_{Imin}$ - Abstände liegen mit 1.503 Å an der unteren Grenze aller bisher bekannten Werte für PN-Bindungen. Offensichtlich ermöglicht die planare Koordination die Ausbildung besonders starker π-Bindungen, die wahrscheinlich auch zur Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Phosphors beitragen. Ein Ylid-Bindungsanteil (IIa, IIb) kann aufgrund dieser Befunde weitgehend ausgeschlossen werden.



(I)



(IIa)



(IIb)

Die $P-N_{Amin}$ - Bindung ist mit 1.646 Å gegenüber einer Einfachbindung (1.77 Å in $PO_3NH_2^{2-}$) signifikant verkürzt. Diese Bindungsverstärkung kann durch eine $d\pi - p\pi$-Wechselwirkung zwischen Phosphor und dem Amin-Stickstoff erklärt werden. Obwohl die $N(SiMe_3)_2$-Gruppe um 32° aus der PN_3-Ebene herausgedreht ist, ermöglicht die Beteiligung von d-Orbitalen noch eine solche Überlappung.

Ähnliche Einflüsse bedingen wahrscheinlich auch die Verkürzung der $Si-N_{Imin}$ - Bindungen (1.697 Å), während der Amin-Stickstoff durch eine normale Einfachbindung (1.780 Å) mit dem Si-Atom verknüpft ist. Die $Si-N_{Imin}$ - Bindungsverstärkung steht im Einklang mit der Aufweitung des PNSi-Winkels auf 148.5°.

Eine erfolgreiche Lokalisierung aller H-Atome zeigt, daß die Methylgruppen sterisch fixiert sind.

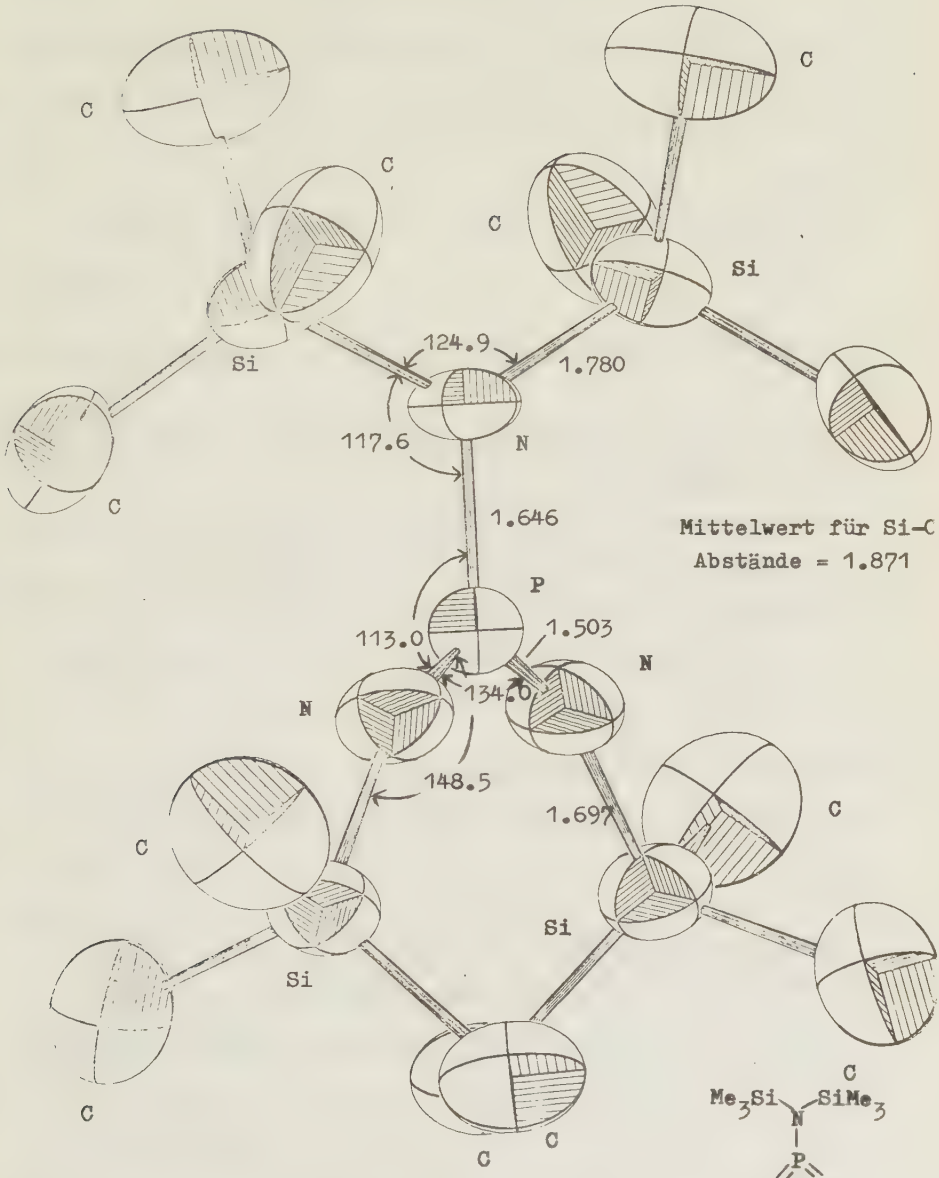
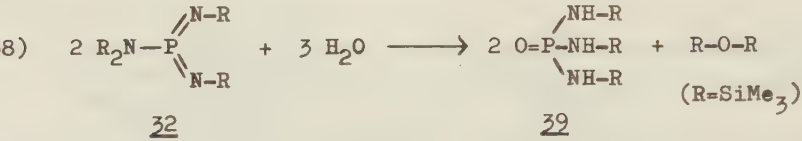


Abbildung 2 : Kristallstruktur von

5.1.2 Hydrolyse von $(Me_3Si)_2N-P[=NSiMe_3]_2$

Untersuchungen zum Verlauf der Hydrolyse des Diiminophosphorans 32 zeigen, daß 32 in Lösung und in kristalliner Form durch Luftfeuchtigkeit rasch zum Phosphoryltriamid 39 abgebaut wird:



(38) $2\ R_2N-P(=N-R)(=N-R) + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ O=P(-NH-R)(-NH-R)(-NH-R) + R-O-R\ (R=SiMe_3)$

32 39

Das Phosphoryltriamid 39 erhält man in Form nadelförmiger Kristalle.

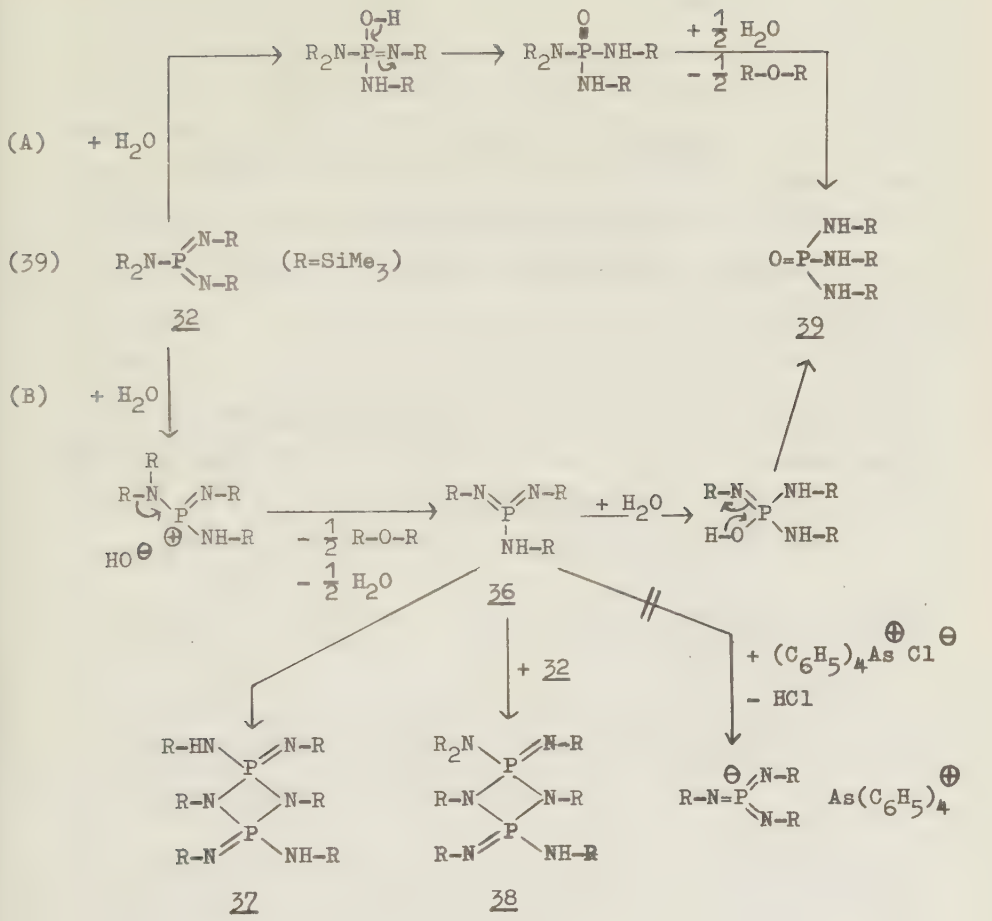
Für den Reaktionsablauf der Hydrolyse bieten sich zwei Wege an (Gl. 39 A und B):

A) der einleitende Reaktionsschritt - die Addition von einem Mol H_2O - verläuft unter Koordinationsaufweitung am Phosphor,

B) es wird zunächst unter Erhaltung der Koordinationszahl am Phosphor eine N-Si - Bindung gespalten und anschließend erst ein Mol H_2O addiert.

Unter sehr schonenden Hydrolysebedingungen ist es möglich, in Lösung die Diazadiphosphetidine 37 und 38 abzufangen und massenspektrometrisch nachzuweisen. Die Bildung dieser Spezies durch (2+2)-Cycloaddition von 36 (Dimerisation) bzw. von 36 und 32 ist nur mit dem Hydrolyseverlauf (B) über die Stufe des Trimethylsilylamido-bis(trimethylsilylimino)-phosphorans 36 vereinbar.

Bisher nicht erfolgreich war der Versuch, 36 mit Tetraphenylarsoniumchlorid abzufangen.



Von dem Diazadiphosphetidin 37 liegt ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse vor[27]:

Das Ringgerüst mit den am Ringstickstoff gebundenen Si-Atomen besitzt eine planare Anordnung. Der $P-N_{Ring}$-Abstand ist gegenüber einer P-N-Einfachbindung stark verkürzt, während das Silicium durch eine normale Einfachbindung mit dem Ring-Stickstoff verknüpft ist, das heißt, daß das freie Elektronenpaar des Ring-

Stickstoffs hauptsächlich in die $P-N_{Ring}$-Bindungen einbezogen wird.

Die Bindungsabstände und Winkel der exocyclischen $P-N_{Imin}$-Si- und $P-N_{Amin}$-Si-Gruppen sind denjenigen im Amino-diimino-phosphoran 32 sehr ähnlich. Die Struktur zeigt ferner, daß das Diazadiphosphetidin 37 in der trans-Konfiguration vorliegt, wobei die NPN-Ebene nahezu senkrecht auf der Ringebene steht (Diederwinkel = 85°).

Die Alkoholyse des Amino-diimino-phosphorans 32 mit Methanol führt unter 1,2-Addition des Alkohols an eine PN-Doppelbindung zum entsprechenden Monophosphazen 40 :

(40) $(R_3Si)_2N-P(=N-SiR_3)(-N-SiR_3)$ + H-OR ⟶ $(R_3Si)_2N-P(OR)(NH-SiR_3)=N-SiR_3$

32 → 40

$R=CH_3$

40 : $\delta^{31}P$ = -1.8 ppm,
$^3J(HP)$ = 11.8 Hz

5.2 Azidaddukte der Phospha(V)diazene (Amino-diimino-phosphorane)

(41) $R_2N\text{-}P{=}N\text{-}R' + 2\ R''\text{-}N_3 \longrightarrow R_2N\text{-}P(=N\text{-}R')(=N\text{-}R'')\cdot N_3\text{-}R'' + N_2$

$R=SiMe_3$; $R'=R, t\text{-}C_4H_9$; $R''=R$, Alkyl, Phenyl

Die bei der Synthese der Phospha(V)diazene (siehe Gl.35 und 37) als Vorstufen nach Gleichung 41 auftretenden 1:1-Phosphoran-Azidaddukte, von denen nur das Addukt $(Me_3Si)_2N\text{-}P[=NSiMe_3]_2\cdot N_3SiMe_3$ 31 isoliert wurde (die anderen Addukte wurden ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen), erhält man auch in der direkten Reaktion eines Phospha(V)diazens mit einem Azid :

(42) $R_2N\text{-}P(=N\text{-}R)(=N\text{-}R) + R'\text{-}N_3 \longrightarrow R_2N\text{-}P(=N\text{-}R)(=N\text{-}R)\cdot N_3\text{-}R'$

$R=SiMe_3$, $R'=C_2H_5$ 41

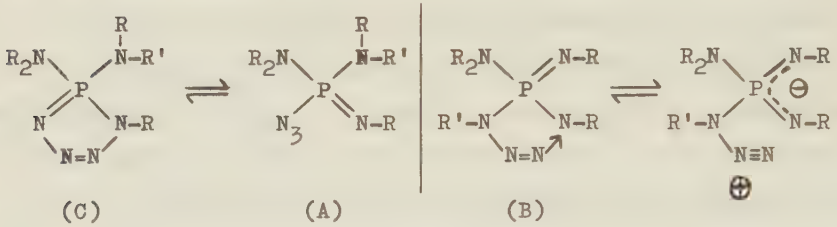
Die Umsetzung des Phospha(V)diazens 32 mit Äthylazid liefert ein thermisch relativ stabiles 1:1-Azidaddukt 41, das im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann.

Charakteristisch für die Addukte ist die im ^{31}P-NMR-Spektrum zu beobachtende chemische Verschiebung des Phosphors, die eindeutig einen vierfach koordinierten Phosphor anzeigt:

		$\delta\ ^{31}P$ [ppm]
$(Me_3Si)_2N\text{-}P(=NSiMe_3)_2\cdot N_3C_2H_5$	41	+ 0.6
$(Me_3Si)_2N\text{-}P(=NSiMe_3)_2\cdot N_3C_6H_5$		+ 6.4
$(Me_3Si)_2N\text{-}P(=NSiMe_3)_2\cdot N_3SiMe_3$	31	+ 7.1
zum Vergleich:		
$(Me_3Si)_2N\text{-}P(=NSiMe_3)_2$	32	- 55.0

Für die 1:1-Phosphoran-Azidaddukte $R_2N\text{-}P(=NR)_2 \cdot N_3R'$ müssen mehrere Strukturvorschläge in Erwägung gezogen werden:

1. ein Diamino-azido-λ^5-phosphazen (A)
2. ein Tetrazen (B)
3. ein Tetrazol (C)



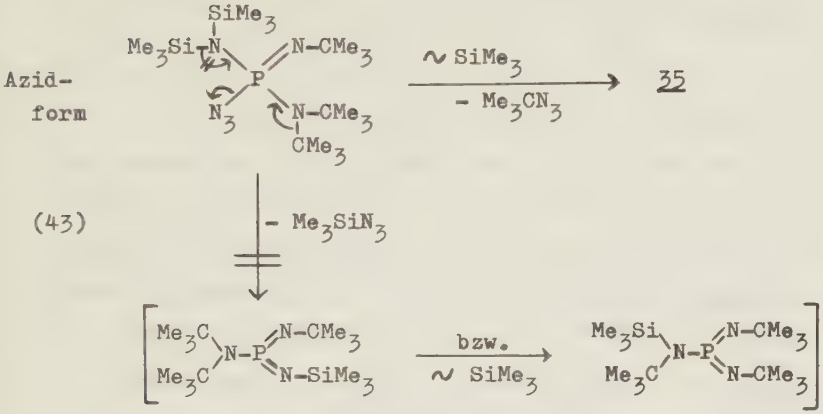
(C) (A) (B)

Für die offenkettige-Azidform (A) spricht, daß die IR-spektroskopisch untersuchten Addukte Absorptionen bei 2130 bis 2140 cm^{-1} zeigen, die einer asymmetrischen N_3-Streckschwingung zugeordnet werden müssen. Allerdings weist das Addukt 41 nur eine relativ schwache Bande bei 2135 cm^{-1} auf (Azidbanden erscheinen im allgemeinen intensitätsstark).

Als Argument gegen das Vorliegen der Azidform kann die Tatsache gewertet werden, daß bei der Umsetzung von 9 mit tert.-Butylazid (siehe Gl.37) das zunächst gebildete Addukt 35a bei der Thermolyse ausschließlich tert.-Butylazid abspaltet.
Läge 35a (bzw. ein durch Austausch einer Trimethylsilyl- mit einer tert-Butylgruppe umgelagertes Addukt) in der offenkettigen Azidform vor, so sollte auch die Abspaltung von Trimethylsilylazid unter Bildung eines entsprechenden 'Cross'-Produktes beobachtet werden, was jedoch nicht der Fall ist. (Gl.43)

Aufgrund dieser sich entgegenstehenden Befunde kann noch keine endgültige Aussage über die Struktur der Addukte gemacht werden.

35a



(43)

Da das ^{1}H-NMR-Spektrum des Addukts 41 bei 20° und -50°C eine Imino-trimethylsilylgruppe zeigt, läßt sich für 41 die Tetrazol-Form (C) ausschließen.

Die Frage, ob die Addukte in mehreren temperaturabhängigen Isomerenformen vorliegen, muß durch weitere Raman-, IR- und NMR-temperaturmessungen geklärt werden.

Eine eindeutige Klärung der Struktur der Azid-Addukte sollte einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben.

5.3 Experimenteller Teil

32 Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)-phosphoran

130 mMol (15g) Silylazid werden unter Rühren bei 40°C langsam tropfenweise mit 50 mMol (14g) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 versetzt. Die Reaktion verläuft exotherm unter N_2-Abspaltung. Nach Ende der Gasentwicklung wird noch 2-3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann unumgesetztes Silylazid abgezogen. Der Rückstand wird bei 100-120°C durch Molekulardestillation fraktioniert, wobei 32 bei 90-95°C/0.1 Torr übergeht. Erneute Destillation ergibt 12 g 32 (66% bezogen auf eingesetztes 8), Kp. 93-95°C/0.1 Torr, Fp. 39-41°C.

$C_{12}H_{36}N_3PSi_4$ MGW ber.: 365.41 gef.: 344

Ber.: C 39.44 H 9.85 N 11.49 P 8.48
Gef.: C 39.14 H 9.82 N 11.55 P 8.45

Massenspektrum
m/e: 365 M (9%); 350 M-CH_3 (100%); 335 M-$2CH_3$ (3%); 292 M-$Si(CH_3)_3$ (3%); 278 M-$NSi(CH_3)_3$ (2%); 277 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (3%) und weitere Bruchstücke.

31 1:1-Addukt aus Silylazid und Diiminophosphoran 32

Bei obiger Umsetzung von Silylazid und $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ 8 im Verhältnis 2:1 erhält man in quantitativer Ausbeute das 1:1 Addukt 31, das auch bei der Reaktion äquivalenter Mengen 32 und Silylazid entsteht. Der erhaltene Festkörper wird bei 40°C 2-3 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Massenspektrum
m/e: 480 M (<1%); 465 M-CH_3 (20%) und weitere Bruchstücke; Basis-

peak 350 $PN_3(SiMe_3)_4-CH_3$.

IR: $\nu(N_3)$ 2140 cm^{-1}.

33A 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1-trimethylsilylimino-2,4,1λ^5,3λ^3-diazadiphosphetidin - bzw. Verbindung 33B

Eine Lösung von 20 mMol (7.3g) $(Me_3Si)_2N-P[=NSiMe_3]_2$ 32 in 20 ml Petroläther wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit 20 mMol (5.6g) $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ 8 versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann etwa 8 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Feststoff wird bei 120-130°C/10^{-2} Torr sublimiert. Man erhält 7 g 33A (bzw. 33B) (54%), farbloser Festkörper Fp. 109°C (Zers.).

$C_{21}H_{63}N_5P_2Si_7$ MGW 643.7

Ber.: C 39.18 H 9.79 N 10.87 P 9.62
Gef.: C 38.72 H 9.70 N 10.99 P 9.48

Massenspektrum
m/e: 643 M (55%); 628 M-CH_3 (100%); 570 M-$Si(CH_3)_3$ (15%); 556 M-$NSi(CH_3)_3$ (5%); 555 M-$Si(CH_3)_3$,CH_3 (10%); 540 M-$Si(CH_3)_3$,$2CH_3$ (21%); 497 M-$2Si(CH_3)_3$ (9%); 483 M-$NSi(CH_3)_3$,$Si(CH_3)_3$ (9%); 423 $PN_3(SiMe_3)_5-CH_3$ (9%); 350 $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2-CH_3$ (66%); 278 $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ (22%); 263 $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3-CH_3$ (44%) und weitere Bruchstücke.

IR im Bereich 1400 $cm^{-1} > \nu > 500$ cm^{-1}
1334 st: $\nu(P=N)$; 1265 sch; 1255 sch; 1247 st: $\delta_s(CH_3)$; 1088 m,br;

948 sst: ν_{as}(NSi); 920 sch; 896 st; 860 sch; 841 sst: $\delta_{as}(CH_3)$; 825 sch; 793 st; 747 m; 722 m; 685 sch; 673 m; 655 s; 642 s; 618 s; 591 s; 555 s.

34 Bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilylimino)(tert.-butylimino)-phosphoran

174 mMol (20g) Silylazid werden unter Rühren bei 70-80°C tropfenweise mit 76 mMol (20g) $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 versetzt. Es wird ca. 30 min bei gleicher Temperatur nachgerührt. Anschließend wird überschüssiges Silylazid abgezogen und der Rückstand bei 2-3 Torr und einer Badtemperatur bis 100°C 3-4 Stunden lang pyrolysiert. Fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstandes bei 0.1 Torr liefert 16 g 34 (60% bezogen auf eingesetztes 9), farbloser Festkörper Kp. 85°C/0.1 Torr, Fp. 31°C.

35 (Trimethylsilyl)(tert.-butyl)amino-(trimethylsilylimino)-(tert.-butylimino)-phosphoran

200 mMol (20g) tert-Butylazid werden unter Rühren bei 60°C tropfenweise mit 100 mMol (26g) $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9 versetzt. Nach kurzem Nachrühren und anschließender 3-4 stündiger Pyrolyse bei 2-3 Torr (Badtemperatur bis 80°C) erhält man durch fraktionierende Destillation bei 0.1 Torr 17 g 35 (51% bezogen auf eingesetztes 9), farblose viskose Flüssigkeit Kp. 70°C/0.1 Torr.

34

$C_{13}H_{36}N_3PSi_3$ MGW 349.34

Ber.: C 44.69 H 10.30 N 12.02 P 8.87

Gef.: C 44.98 H 10.19 N 12.25 P 9.21

35

$C_{14}H_{36}N_3PSi_2$ MGW 333.27

Ber.: C 50.45 H 10.80 N 12.60 P 9.29

Gef.: C 49.39 H 10.70 N 12.80 P 9.86

Von 34 und 35 wurden bisher keine auswertbaren Massenspektren erhalten.

39 Phosphoryl-tris(trimethylsilylamid)

Die langsame Hydrolyse von 32 (eine 50%ige Lösung von 32 in CH_2Cl_2 wird in einem offenen NMR-Röhrchen 3-4 Wochen aufbewahrt) liefert in quantitativer Ausbeute das Phosphoryltriamid 39, das in Form farbloser Nadeln auskristallisiert, Fp. 130-131°C.

$C_9H_{30}N_3OPSi_3$ MGW 311.30

Ber.: C 34.72 H 9.64 N 13.49 P 9.95

Gef.: C 35.19 H 9.29 N 13.55 P 9.84

Massenspektrum

m/e: 311 M (26%); 296 M-CH_3 (100%); 280 M-OCH_3 (20%); 264 (7%); 239 (2%); 224 M-$NSi(CH_3)_3$ (10%); 207 $P(NHSiMe_3)_2$ (16%); 191 $PN(SiMe_3)_2$ (15%) und weitere Bruchstücke.

IR :

3350 m, 3310 sch: ν(NH); 1300 s; 1263 m; 1250 sst: $\delta_s(CH_3)$; 1220 st; 1179 sst: ν(P=O); 950 sch; 923 sst: ν_{as}(NSi); 860 sst; 845 sst: $\rho_{as}(CH_3)$; 782 s; 770 m; 760 s; 710 s; 690 s; 610 s; 518 m cm^{-1}.

Massenspektren der Diazadiphosphetidine 37 und 38, die bei sehr schonender Hydrolyse von 32 (50%ige Lösung von 32 in CH_2Cl_2, offenes NMR-Röhrchen) als farblose Kristalle in der Hydrolyselösung abgefangen wurden :

37 , m/e: 586 M (34%); 571 M-CH_3 (100%); 556 M-$2CH_3$ (2%); 555 M-$2CH_3$,H (9%); 539 (1%); 497 (1%); 483 M-$NHSi(CH_3)_3$, CH_3 (12%); 467 M-$NHSi(CH_3)_3$,$2CH_3$,H (3%) und weitere Bruchstücke.

38 , m/e: 658 M (4%); 657 M-H (1%); 642 M-CH_3,H (100%); 627 M-$2CH_3$,H (5%) und weitere Bruchstücke.

41 1:1-Addukt aus Äthylazid und Diiminophosphoran 32

41 mMol (15g) $(Me_3Si)_2N-P(=NSiMe_3)_2$ 32 gelöst in 60 ml Äther werden unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit 42 mMol (3g) Äthylazid versetzt. Nach einstündigem Nachrühren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 14 g 41 (78%), farbloser Festkörper Kp. 125°C/0.1 Torr, Fp. 74-75°C.

$C_{14}H_{41}N_6PSi_4$ MGW 436.43

Ber.: C 38.53 H 9.39 N 19.25 P 7.10
Gef.: C 38.24 H 9.30 N 18.63 P 7.02

Massenspektrum
m/e: 436 M (1%); 421 M-CH_3 (2%); 408 M-N_2 (4%); 393 M-N_2,CH_3 (10%); 365 M-$C_2H_5N_3$ (9%); 350 M-$C_2H_5N_3$,CH_3 (100%) und weitere Bruchstücke.

IR im Bereich 2500 $cm^{-1} > \nu > 500$ cm^{-1}
2135 m-s, 1405 m, 1360 m, 1295 sst, 1250 sst, 1245 sch, 1180 m, 1090 sch, 1077 m, 1040 m, 988 sst, 962 st, 900 sst, 860 sch,

840 sst,br; 800 sch, 768 m, 750 sch, 748 m, 686 s, 672 s, 660 s, 632 s, 600 s, 546 s, 500 s cm^{-1}.

5.4 Spektroskopischer Teil

Die IR-Daten der Diiminophosphorane 32, 34 und 35 sind in Tabelle IX aufgeführt und versuchsweise zugeordnet.

Die relativ lagekonstanten inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppen und für 34 und 35 auch die der tert.-Butylgruppen lassen sich anhand von Vergleichsmaterial leicht identifizieren.

Während νas(P=N) für das vollsilylierte Diiminophosphoran 32 als starke und breite Bande bei 1332 cm^{-1} beobachtet wird, ist diese Absorption bei den tert.-butylsubstituierten Diiminophosphoranen 34 und 35 möglicherweise aufgrund von Kopplungseffekten nach höheren Wellenzahlen verschoben (1400 cm^{-1}). νs(P=N) wird versuchsweise den Absorptionen um 1000 cm^{-1} zugeordnet.

Relativ lagekonstant treten in den Phosphoranen die Absorptionen von ν(P-N) und ν(NSi) auf, deren Zuordnung als gesichert angesehen werden kann.

Für die tert.-butylsubstituierten Phosphorane 34 und 35 findet man νas(NC) erwartungsgemäß um 1220 cm^{-1}.

Die NMR-Daten der Diiminophosphorane gehen aus Tabelle X hervor.

Die ungewöhnliche elektronische Umgebung des Phosphors in den dreifach koordinierten Diiminophosphoranen äußert sich in der Lage des ^{31}P-Resonanzsignals, das mit $\delta^{31}P$ = - 51.4 bis - 55.0 ppm gegenüber Iminophosphoranen der Koordinationszahl 4[50] deutlich nach tieferem Feld verschoben ist.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 32 erscheinen bei Raumtemperatur zwei Silylprotonen-Signale gleicher Intensität, wovon das bei höherem Feld den Silyliminogruppen zuzuordnen ist . Dieses Signal zeigt in Hochauflösung auch die zu erwartende Dublett-

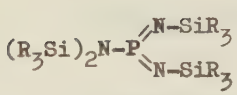
struktur [$^4J(HP) = 0.65$ Hz], während die Silylamino-Protonen keine Wechselwirkung mit dem Phosphor erkennen lassen.

das ^{29}Si-NMR-Spektrum von 32 weist in Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum zwei unterschiedlich gebundene Silylgruppen auf. Der Betrag der ^{29}Si-^{31}P-Wechselwirkung ist erwartungsgemäß für die bei höherem Feld erscheinende Silylimino-Gruppe größer.

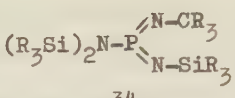
Die ^1H-NMR-Spektren der Diiminophosphorane 34 und 35 zeigen für die Protonen der Imino-tert.-butylgruppe ein Dublett mit einer P-H-Kopplung von $^4J(HP) = 1.35$ bzw. 1.30 Hz, während für die Amino-tert.-butylgruppe in 35 keine Kopplung der Protonen mit dem Phosphor zu beobachten ist.
Die ^1H- und ^{29}Si-Resonanzsignale der Silylgruppen von 34 und 35 sowie die Kopplungskonstanten $^4J(HP)$ und $^2J(SiP)$ fallen in den erwarteten Bereich.

Die NMR-Daten der Verbindungen 33A(B), 39, 31 und 41 sind in Tabelle Xa zusammengefaßt.

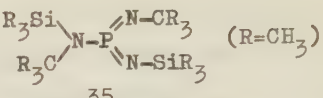
Tab. IX : IR-Spektren der Diiminophosphorane 32, 34 und 35



32



34



35

versuchsweise Zuordnung im Bereich 1500 $cm^{-1} > \nu > 600\ cm^{-1}$

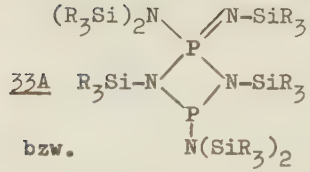
		1465 sch	δ as(CCH_3) und
1435 sch			
1415 sch	δ as(CH_3)	1440 sch	1440 sch	δ as($SiCH_3$)
1390 m			
1332 st,br	νas(P=N)	1400 st,br	1400 sst	ν as(P=N)
			1390 sst	
			1360 sch	δ s(CCH_3)
1275 sch		1355 st	1355 sst	
1248 sst	δ s(CH_3)	1335 st		
			1250 sch	
1018 m	ν s(P=N)	1254 sst,br	1245 sst	δ s($SiCH_3$)
945 st,br	νas(NSi_2)	1220 st	1220 st	ν as(N-C)
919 st	ν (P-N)	1175 sch	1180 m	
865 sch		1162 m	1158 m	ν (C-C)
838 sst	ϱ as(CH_3)	1105 s		
830 sch		1040 m	1045 st	
772 m	ϱ s(CH_3)	992 st	1000 st	νs(P=N)
756 m		950 sch	930 st	νas(NSi_2)
685 m		925 sch	915 sch	
675 sch	ν (Si-C)	900 st	900 st	ν (P-N)
639 m			860 sch	
610 m-s		847 sst,br	840 sst,br	ϱ as($SiCH_3$)
		835 sch	792 s	
		750 st	750 m	ϱ s($SiCH_3$)
		715 s	720 s	
		680 m	680 m	
		650 m	650 s	ν (SiC)
		635 m	635 s	

Tab. X : NMR-Daten der Diiminophosphorane 32, 34 und 35

(R=CH_3)	$(R_3Si)_2N-P(=N-SiR_3)(-N-SiR_3)$ 32	$(R_3Si)_2N-P(=N-CR_3)(-N-SiR_3)$ 34	$R_3Si(R_3C)N-P(=N-CR_3)(-N-SiR_3)$ 35
$\delta^{31}P$	- 55.0 ppm	- 51.4 ppm	- 53.1 ppm
$\delta^{1}H(-N<^{SiCH}_{SiCH})$	- 0.32 ppm	- 0.33 ppm	-
$\delta^{1}H(-N<^{SiCH})$	-	-	- 0.38 ppm
$\delta^{1}H(-N<_{CCH})$	-	-	- 1.48 ppm
$\delta^{1}H(P=NSiCH)$	- 0.11 ppm	- 0.12 ppm	- 0.11 ppm
$^{4}J(HP)$	0.65 Hz	0.45 Hz	0.50 Hz
$\delta^{1}H(P=NCCH)$	-	- 1.28 ppm	- 1.29 ppm
$^{4}J(HP)$	-	1.35 Hz	1.30 Hz
$\delta^{29}Si(PN<^{Si}_{Si})$	- 9.40 ppm	- 9.41 ppm	-
$^{2}J(SiP)$	1.2 Hz	a)	-
$\delta^{29}Si(PN<^{Si})$	-	-	- 6.77 ppm
$^{2}J(SiP)$	-	-	2.7 Hz
$\delta^{29}Si(P=N-Si)$	8.0 ppm	11.33 ppm	12.0 ppm
$^{2}J(SiP)$	16.6 Hz	18.3 Hz	14.9 Hz

a) nicht aufgelöst

Tab. Xa : NMR-Daten der Verbindungen 33A(B), 39, 31,41



33A bzw. 33B

$\delta^{31}P(V)$: 17.7 ppm

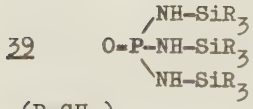
$\delta^{31}P(III)$: - 95.4 ppm

$^2J(P^VP^{III})$: 30.6 Hz

δ^1H-NMR: komplexes Multiplett im Silyl

bereich von - 0.30 bis - 0.43 pp

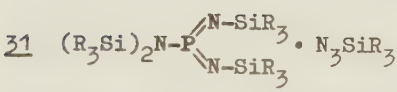
$\delta^{29}Si$-NMR: keine Iminosilylgruppe



39 (R=CH_3)

$\delta^{31}P$: 0.08 ppm

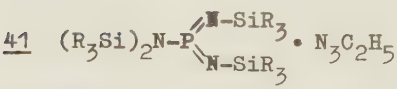
$\delta^1H(SiCH_3)$: - 0.45 ppm



31

$\delta^{31}P$: 7.1 ppm

$\delta^1H(20°C)$: - 0.42 ppm (S), Trimethylgruppen tauschen aus



41 (R=CH_3)

$\delta^{31}P$: 0.6 ppm

$\delta^1H(20°C)$: - 0.03 ppm (S,breit)

- 0.37 ppm (S,breit)

- 0.42 ppm (S)

(Verhältnis 2 : 1 : 1)

$\delta^1H(-50°C)$: + 0.07 ppm (=$NSiR_3$); - 0.11 ppm (>$NSiR_3$);

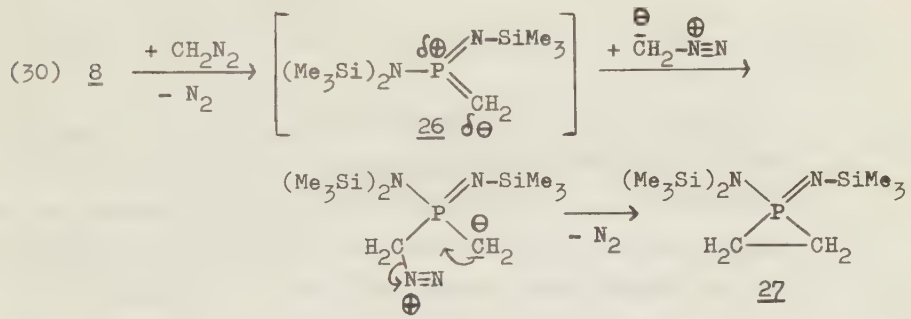
- 0.37, - 0.42 ppm (-$N(SiR_3)_2$)

(Verhältnis 1:1:1:1)

6. Umsetzungen von Aminoiminothiophosphoran und Phospha(V)-diazenen mit CH_2N_2

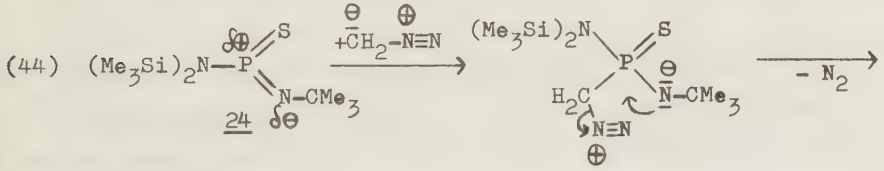
Wie in Kapitel 4.3 gezeigt wurde, führt die Umsetzung des Phospha(III)azens 8 mit Diazomethan über die Stufe des nicht isolierbaren Ylids 26 zum λ^5-Phosphiran 27 :

(30)

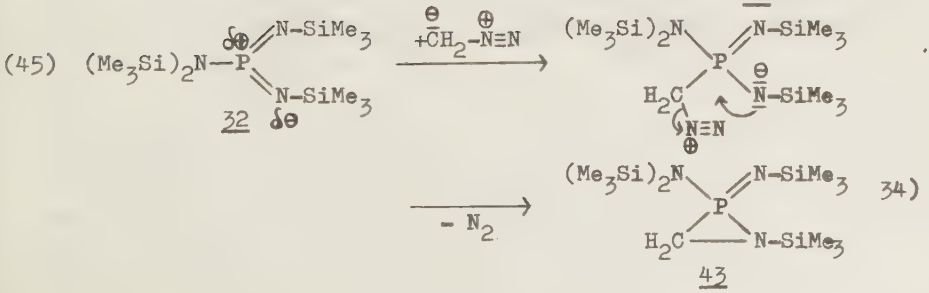


Entsprechendes bifunktionelles Verhalten beobachtet man auch für die Iminophosphorane 24, 32 und 34, die mit Diazomethan unter 1,2-Cycloaddition glatt zu 1,2λ^5-Azaphosphiridinen reagieren :

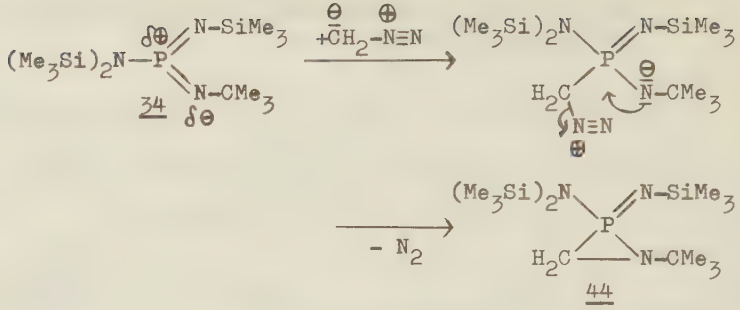
(44)



(45)



(46)



Die Tatsache, daß in Reaktion (44) und (46) jeweils nur ein Heterocyclus gebildet wird, zeigt, daß die 1,2-Cycloaddition sehr spezifisch in Abhängigkeit vom ylischen Zentrum des Iminophosphorans abläuft. Bei Reaktion (45) war von vornherein nur mit der Bildung des Azaphosphiridins 43 zu rechnen.

Die 1,2λ^5-Azaphosphiridine 42, 43 und 44 - eine bisher unbekannte Verbindungsklasse von Phosphor-Heterocyclen[45] - sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden können.

Photolysereaktionen von Diiminophosphoranen mit Aziden, die unter Stickstoffabspaltung zu den noch nicht beschriebenen Diazaphosphiridinen führen sollten, verliefen bisher ohne Erfolg. Es wurden lediglich die entsprechenden Phosphoran-Azidaddukte nachgewiesen.

(47)

6.1 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,2λ^5-Azaphosphiridine:

1. 42 1-tert.-Butyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-thia-1,2λ^5-Azaphosphiridin,
2. 43 1-Trimethylsilyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-1,2λ^5-Azaphosphiridin,
3. 44 1-tert.-Butyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-1,2λ^5-Azaphosphiridin.

250 ml einer mehrfach getrockneten, bei 0°C gesättigten ätherischen Diazomethanlösung werden unter Rühren und Kühlung (0°C) tropfenweise mit 50 mMol des entsprechenden Phosphorans, [1.) 14.7g $(Me_3Si)_2NP(=S)(=NCMe_3)$ 24; 2.) 18.3g $(Me_3Si)_2NP(=N-SiMe_3)_2$ 32; 3.) 17.5g $(Me_3Si)_2NP(=NSiMe_3)(=NCMe_3)$ 34] jeweils gelöst in 50 ml Äther, versetzt. Nach Ende der N_2-Abspaltung wird die Reaktionslösung 3-4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der Äther sowie unumgesetztes Diazomethan wird abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält so:

1. 12 g 42 (78%), schwach gelbe viskose Flüssigkeit Kp. 95°C/0.1 Torr;
2. 17 g 43 (90%), farblose viskose Flüssigkeit Kp. 109-110°C/0.2 Torr;
3. 16 g 44 (88%), farblose viskose Flüssigkeit Kp. 86-87°C/0.1 Torr.

42

$C_{11}H_{29}N_2PSSi_2$ MGW 308.30

Ber.: C 42.85 H 9.41 N 9.08 P 10.05 S 10.40

Gef.: C 43.30 H 9.73 N 8.98 P 9.73 S 10.13

43

$C_{13}H_{38}N_3PSi_4$ MGW ber.: 379.42 gef.: 372

Ber.: C 41.15 H 10.02 N 11.07 P 8.16

Gef.: C 40.97 H 10.06 N 11.10 P 8.23

44

$C_{14}H_{38}N_3PSi_3$ MGW 363.35

Ber.: C 46.27 H 10.46 N 11.56 P 8.52

Gef.: C 46.12 H 10.41 N 11.77 P 8.58

Massenspektren

42 , **m/e:** 308 M (23%); 293 M-CH_3 (44%); 263 (28%); 251 M-$C(CH_3)_3$ (5%); 238 (19%); 223 S=$PN(SiMe_3)_2$ (30%); 208 S=$PN(SiMe_3)(SiMe_2)$ (100%); 191 $PN(SiMe_3)_2$ (14%) und weitere Bruchstücke.

43 , **m/e:** 379 M (12%); 364 M-CH_3 (3%); 350 M-CH_3,CH_2 (1%); 306 M-$Si(CH_3)_3$ (1%); 278 M-$CH_2NSi(CH_3)_3$ (100%) und weitere Bruchstücke.

44 , Ein Massenspektrum konnte aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz bisher nicht erhalten werden.

6.2 Spektroskopischer Teil

Die versuchsweise Zuordnung der IR-Absorptionen für die 1,2λ^5-Azaphosphiridine 42 bis 44 geht aus Tabelle XI hervor, die NMR-Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle XII angegeben.

Charakteristisch für die Azaphosphiridine ist die Lage der CH-Ring-Valenzschwingungen oberhalb und um 3000 cm^{-1}; diese intensitätsschwachen Absorptionen werden jedoch teilweise durch die bei 3000 cm^{-1} einsetztenden intensitätsstarken Absorptionen der Trimethylsilylgruppen überdeckt.

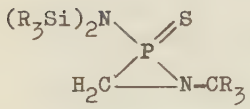
In den Verbindungen 43 und 44 kann ν(P=N) aufgrund der Lage und Kontur der Banden zweifelsfrei bei 1338 bzw. 1350 cm^{-1} identifiziert werden, während für das Thia-Azaphosphiridin 42 ν(P=S) versuchsweise einer Bande mittlerer Intensität bei 583 cm^{-1} zugeordnet wird.

Die ^{1}H-, ^{29}Si- und ^{31}P-NMR-Daten bestätigen den strukturellen Aufbau der dargestellten Azaphosphiridine.

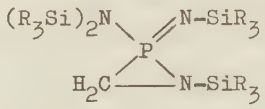
Alle drei Heterocyclen zeigen - wie schon beim λ^5-Phosphiran 27 beschrieben - eine im Vergleich zu entsprechend substituierten acyclischen Verbindungen relativ hohe Abschirmung des ^{31}P-Kerns (das ^{31}P-Resonanzsignal erscheint als Pseudo-Triplett, wobei $J(AX) \approx J(BX)$).

Die ^{1}H-NMR-Spektren weisen für die Methylenprotonen die zu erwartende Multiplettstruktur vom Typ ABX mit einer PH-Wechselwirkung von 10.8 - 14.8 Hz und einer geminalen H-H-Kopplung von 2 - 3 Hz auf.

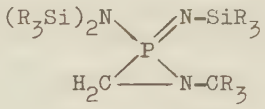
Tab. XI : IR-Spektren der 1,2λ^5-Azaphosphiridine 42, 43 und 44



42



43

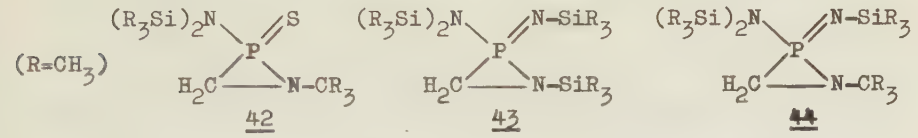


44

(R=CH_3)

42	43	44	versuchsweise Zuordnung
3010 s	3015 s	3010 s	ν (CH-Ring)
2955 st	2950 st	2960 sst	$\nu_{as}(CH_3)$ und
2900 m	2900 m	2900 m	$\nu_s(CH_3)$
1470 s			
1458 s	1435 sch		$\delta_{as}(CCH_3)$,
1398 s	1420 m	1420 m	$\delta_{as}(SiCH_3)$,
1372 m		1380 sch	$\delta_s(CCH_3)$
1360 m			
	1338 st,br	1350 st,br	ν (P=N)
1262 sch			
1250 sst	1250 sst	1255 sst	$\delta_s(SiCH_3)$
1216 st		1218 m	ν (N-CR_3)
1205 sch		1190 s	
1115 m	1109 st	1113 m	ν (N-C-Ring)
	1090 sch } (?)	1090 s	
1032 m	1030 m }	1040 m	ν (C-C)
1014 st		1020 m	
953 sst	966 sst	964 sst	$\nu_{as}(NSi_2)$
866 sst	901 st (?)	895 st	$\rho_{as}(CCH_3)$
		870 sch	
845 sst	840 sst,br	847 sst	$\rho_{as}(CH_3)$
		835 sch	
		795 sch	
756 m	762 m	761 m	$\rho_s(SiCH_3)$
	748 m	750 m	
680 m	681 m	680 m	
	653 s	657 s	ν (SiC)
630 s	636 s	635 s	
	624 m		
		595 s	
583 m ν (P=S)		588 s	ν (SiN)
	550 s		
	510 s	505 s	

Tab. XII NMR-Daten der 1,2λ^5-Azaphosphiridine 42,43 und 44



	42	43	44
$\delta^{31}P$	11.9 ppm	60.1 ppm	55.7 ppm
$\delta^{1}H(-N<^{SiCH}_{SiCH})$	- 0.37 ppm	- 0.29 ppm	- 0.31 ppm
δ 1H(>N-SiCH)	-	- 0.19 ppm	-
$^{4}J(HP)$	-	- 0.52 Hz	-
$\delta^{1}H(>N-CCH)$	- 1.29 ppm	-	- 1.29 ppm
$^{4}J(HP)$	1.10 Hz	-	0.85 Hz
$\delta^{1}H(=N-SiCH)$	-	0.0 ppm	- 0.01 ppm
$^{4}J(HP)$	-	0.58 Hz	0.50 Hz
$\delta^{1}H(CH_2)$/ $^{2}J(HP)$	-2.46ppm/ 11.8Hz -2.41ppm/ 11.9Hz	-2.27ppm/ 11.75Hz -2.58ppm/ 10.8 Hz	-1.83ppm/ 14.8Hz -2.08ppm/ 11.8Hz
$^{gem}J(HH)$	2.0 Hz	2.05 Hz	3.0 Hz
$\delta^{29}Si(N<^{Si}_{Si})$	a)	- 7.6 ppm	- 7.5 ppm
$\delta^{29}Si(>N-Si)$	-	- 8.2 ppm	-
$^{2}J(SiP)$	-	11.0 Hz	-
$\delta^{29}Si(=N-Si)$	-	14.1 ppm	13.6 ppm
$^{2}J(SiP)$	-	26.9 Hz	27.1 Hz

a) nicht vermessen

7. Ausführung der Messungen

Die IR-Spektren wurden als kapillarer Film zwischen KBr-Platten - Festkörper als Verreibung mit Nujol - an einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325 vermessen.

Die Raman-Messungen wurden an einem Codberg PH 1 Spektrometer mit OIP He-Ne-Laser 181 E in einer Quarzküvette durchgeführt.

Die Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH 5 bei einer Elektronen-Anregungsenergie von 70 eV aufgenommen.

Die ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren wurden als 20-30%-ige Lösungen in Methylenchlorid oder Cyclohexan mit TMS bzw. $CFCl_3$ als internem Standard an einem Bruker E-60 Kerninduktionsspektrometer vermessen. Die ^{31}P-NMR-Daten wurden als 30%-ige Lösungen in Cyclohexan mit 85%-iger H_3PO_4 als äußerem Standard an einem Bruker HX-8 Kerninduktionsspektrometer erhalten. Die ^{31}P- und ^{1}H-entkoppelten ^{29}Si-NMR Spektren wurden als 70%-ige Lösungen in Hexafluorbenzol mit TMS als internem Standard mit Hilfe der PFT-Technik ebenfalls an einem Bruker HX-8 aufgenommen.

Eine Trennung wurde an einer Spaltrohr-Kolonne der Fa. Fischer, Labor- und Verfahrenstechnik, durchgeführt.

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen, aus.

Frau Schlumbohm und den Herren Hennecke, Jones, Schöne und Zolke möchte ich für die Durchführung zahlreicher Messungen danken.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese von Aminoiminophosphanen, Phosphor(III)verbindungen der Koordinationszahl 2, beschrieben und das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse untersucht.

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorphosphan bzw. Trimethylsilyl-tert.-butyl-aminodifluorphosphan mit Li-bis(trimethylsilyl)-amid führt zu den Iminophosphanen (Phospha-III-azenen) $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ und $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$. Als Nebenprodukt läßt sich das zweifach tert.-butylsubstituierte Iminophosphan $(Me_3Si)(Me_3C)N-P=N-CMe_3$ nachweisen.

Das voll silylierte Iminophosphan dimerisiert bei entsprechenden Reaktionsbedingungen, wobei das Diazadiphosphetidin $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]_2$ entsteht, dessen Struktur mitgeteilt wird.

Solvolysereaktionen von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ mit Alkoholen R-OH und Thioalkoholen R-SH (R=CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, C_6H_5) führen bei den Alkoholen in Abhängigkeit vom Substituenten R entweder zu Hydridophosphazenen $(Me_3Si)_2N-P(H,OR)=N-SiMe_3$ oder zu Aminophosphanen $(Me_3Si)_2N-P(OR)-NHSiMe_3$, während die Umsetzung mit Thioalkoholen ausschließlich unter Bildung der entsprechenden Aminophosphane abläuft. Eine Michael-Arbusov-Umlagerung der Hydridophosphazene wird aufgrund spektroskopischer Befunde ausgeschlossen.

Bei der Reaktion von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ mit S_8 und $(CF_3)_2CN_2$ lassen sich Diazadiphosphetidine isolieren, die durch (2+2)-Cycloaddition des Phospha(III)azens mit intermediär auftretenden instabilen Iminophosphoranen gebildet werden.

Die Umsetzung von $(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3$ mit Diazomethan führt über die Stufe eines nicht faßbaren Ylids zu einem λ^5-Phosphiran.

Ein Metathiophosphorsäurederivat $(Me_3Si)_2N-P(=S)(=NCMe_3)$, das in Lösung monomer und als Festkörper dimer vorliegt, erhält man bei der Oxydation des tert.-butylsubstituierten Iminophosphans mit Schwefel. Versuche zur Darstellung entsprechender Sauerstoffverbindungen werden beschrieben.

Erstmalig werden stabile Diiminophosphorane, Phosphor(V)verbindungen der KZ 3, in einer Staudinger-Phosphan-Azidreaktion von Phospha(III)azenen mit Silyl- und Alkylaziden isoliert.

Die Struktur des voll silylierten Diiminophosphorans $(Me_3Si)_2N-P(=NSiMe_3)_2$ wird angegeben und die Hydrolyse dieser Verbindung untersucht.

Bei der Synthese der Diiminophosphorane treten 1:1 Phosphoran-Azidaddukte auf.

Die Diiminophosphorane $(Me_3Si)_2NP(=NR)(=NR')$ sowie das Aminoiminothiophosphoran $(Me_3Si)_2NP(=S)(=NCMe_3)$ reagieren mit Diazomethan unter Bildung neuartiger PNC-Dreiringheterocyclen, man erhält $1,2\lambda^5$-Azaphosphiridine.

Die Daten der Massen-, IR- und NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt und diskutiert.

9. Literaturverzeichnis

1) H.R. Allcock
Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York (1972)

2) G.M. Kosolapoff, L. Maier
Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience Bd. 3 (1972), Bd. 6 (1973)

3) S. Trippet
Specialist Periodacal Reports: Organophosphorus Chemistry, The Chemical Society, London Bdd. 1-6

4) E.J. Griffith, M. Grayson
Topics in Phosphorus Chemistry, Wiley-Interscience Bd. 4 (1967), Bd. 7 (1972)

5) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 85, 586 (1973)

6) W. Bitter, Dissertation Göttingen 1975

7) O.J. Scherer, E. Niecke
Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975)

8) K. Dimroth, P. Hoffmann
Angew. Chem. 76, 433 (1964)

9) S. Fleming, M.K. Lupton, K. Jekot
Inorg. Chem. 11, 2534 (1972)

10) R.W. Parry, M.G. Thomas, R.W. Kopp, C.W. Schulz
J. Amer. Chem. Soc. 96, 2646 (1974)

11) G. Märkl
Angew. Chem. 78, 907 (1966)

12) A. Ashe
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971)

13) S. Goldschmidt, H.L. Krauß
Liebigs Ann. Chem. 595, 193 (1955)

13a) A.R. Davies, A.T. Dronsfield, R.N. Haszeldine, D.R. Taylor
J. Chem. Soc Perkin I, 379 (1973)

14) R.F. Hudson
Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus-Chemistry, Academic Press, New York 1965

15) A.J. Kirby, S.G. Warren
The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam 1967

16) T.C. Bruice, S. Benkovic
Bioorganic Mechanisms, Benjamin, New York 1966

17) J. Wiseman, F.H. Westheimer
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974) sowie dort zitierte Literatur

18) H. Bock, W. Wiegräbe
Chem. Ber. 99, 377 (1966)

19) O.J. Scherer, P. Klusmann
Angew. Chem. 80, 560 (1968)

20) E. Niecke, G. Ringel, noch unveröffentlicht

21) O.J. Scherer, N. Kuhn
Chem. Ber. 108, 2478 (1975)

22) H. Zorn, Diplomarbeit Universität Göttingen 1975

23) O.J. Scherer, N. Kuhn
Chem. Ber. 107, 2123 (1974)

24) O.J. Scherer, N. Kuhn
J. Organomet. Chem. 82, C 3 (1974)

25) O.J. Scherer, N. Kuhn
Angew. Chem. 86, 899 (1974)

26) O.J. Scherer, P. Klusmann
Angew. Chem. 81, 743 (1969)

27) B. Krebs, S. Pohl, noch unveröffentlicht

28) E. Niecke, W. Bitter
Angew. Chem. 87, 34 (1975)

29) A. Schmidpeter, H. Roßknecht
Angew. Chem. 81, 572 (1969)

30) H. Binder, R. Fischer
Chem. Ber. 107, 205 (1974)

31) W. Flick, Diplomarbeit Universität Göttingen 1973

32) R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat, L. Stobbs
J. Chem. Soc. Dalton Transactions, 1414 (1973)

33) O.J. Scherer, N. Kuhn
J. Organomet. Chem. 78, C 17 (1974)

34) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 87, 355 (1975)

35) R.I. Wagner, Le Vern D. Freeman, H. Goldwhite, D.G. Rowsell
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1102 (1967)

36) S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D.G. Rowsell, R. Tang
Tetrahedron 25, 1097 (1969)

37) M.T. Bowers, R.A. Beaudet, H. Goldwhite, R. Tang
J. Amer. Chem. Soc. 91, 17 (1969)

38) S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, R. Tang
Spectrochim. Acta 26A, 249 (1970)

39) H. Staudinger, J. Meyer
Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919)

40) H. Staudinger, E. Hauser
Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921)

41) L. Birkofer, S.M. Kim
Chem. Ber. 97, 2100 (1964)

42) T.W. Rave, H.R. Hayes
J. Org. Chem. 31, 2894 (1966)

43) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 86, 128 (1974)

44) S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs
Angew. Chem. 87, 284 (1975)

45) L.L. Muller, J. Hamer
1,2-Cycloaddition Reactions, Wiley, New York 1967, 107 ff.

46) N.B. Colthup, L.H. Daley, S.E. Wiberley
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
Academic Press, New York 1964

47) H. Siebert
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966

48) H. Bürger
Organomet. Chem. Rev. A 3, 425 (1968)

49) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, L.H. Letcher, V. Mark, J.R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967)

50) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, L.H. Letcher, V. Mark, J.R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 391 (1967); M. Berman, ibid. 7, 325 (1972)

51) R.A. Allmann
Angew. Chem. 77, 134 (1965)

52) I. Kawada, R.A. Allmann
Angew. Chem. 80, 40 (1968)

Veröffentlichungen

1) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 85, 586 (1973)

2) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 86, 128 (1974)

3) E. Niecke, W. Flick
Angew. Chem. 87, 355 (1975)

4) E. Niecke, W. Flick
Z. Naturforsch. , im Druck

5) E. Niecke, W. Flick
Tetrah. Let. , im Druck

6) E. Niecke, S. Pohl, W. Flick
Angew. Chem. , im Druck

7) E. Niecke, W. Flick
Z. anorg. allg. Chem. , in Vorbereitung

Vorträge

1) E. Niecke, W. Flick
" 4 th European Symposium On Fluorine Chemistry ",
Ljubljana, 28.8 - 1.9.1972, Abstract 1-72

2) E. Niecke, W. Bitter, W. Flick
" 2 nd Symposium On Inorganic Phosphorus Compounds ",
Prag, 9. - 13. 9. 1974, Abstract 5.6

3) E. Niecke, W. Flick
" 2 nd Symposium On Inorganic Phosphorus Compounds ",
Prag, 9. - 13. 9. 1974, Abstract 5.8

Spektrenanhang

Als Beispiele werden einige typische IR- und NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen abgebildet.

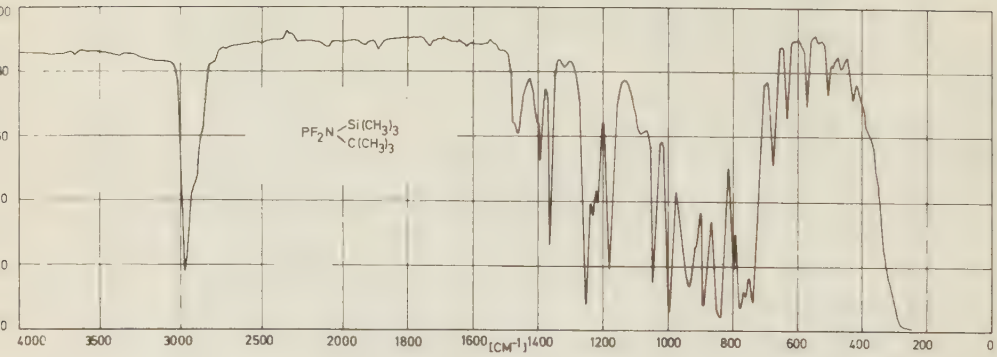


Abb.3 IR-Spektrum von $PF_2N(SiMe_3)(CMe_3)$ 2

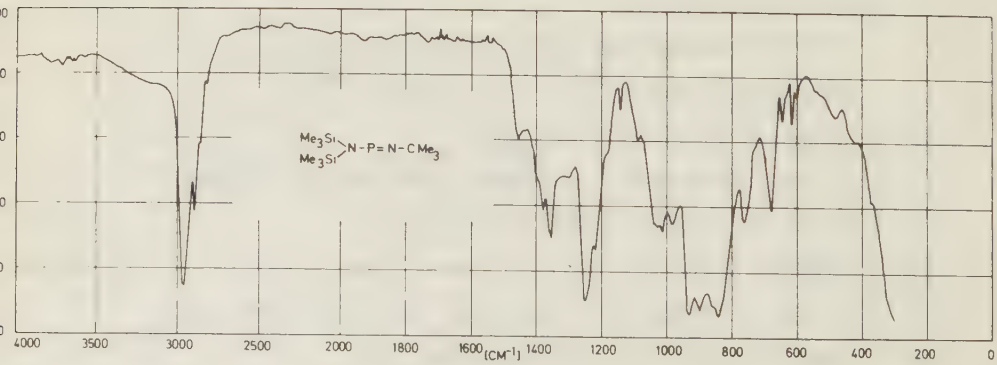


Abb.4 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N-P=N-CMe_3$ 9

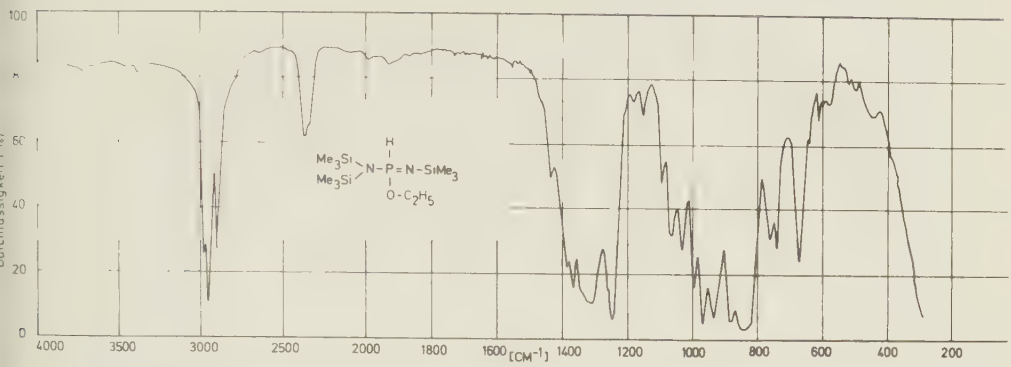


Abb.5 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N-P(H,OC_2H_5)=N-SiMe_3$ 14

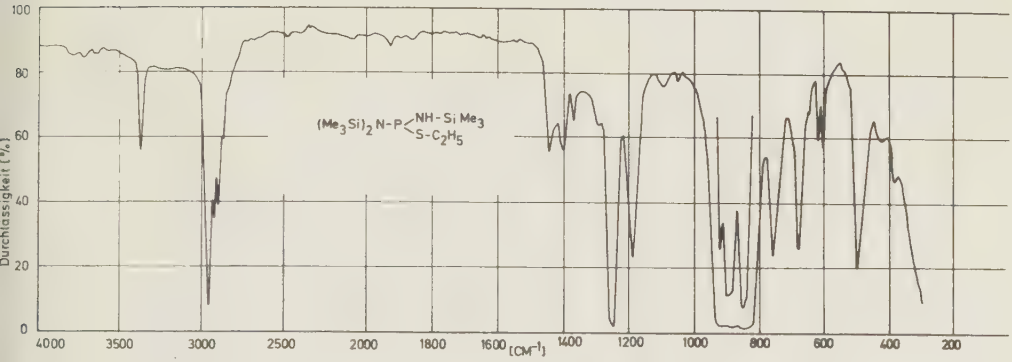


Abb.6 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N-P(NH-SiMe_3)(S-C_2H_5)$ 18

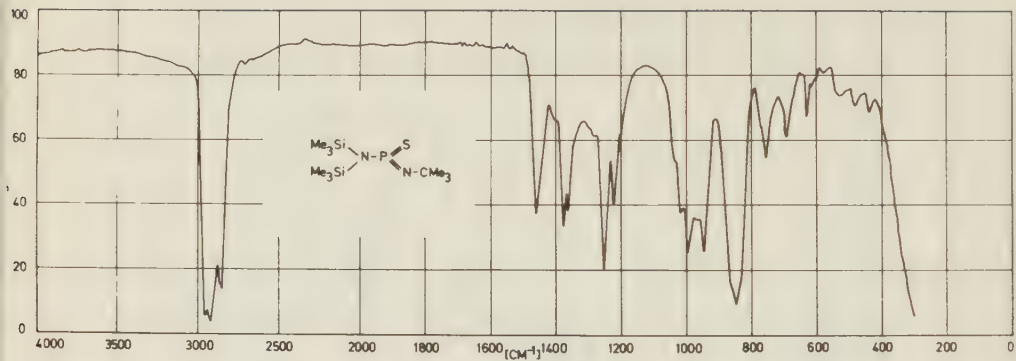


Abb.7 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N-P(=S)=N-CMe_3$ 24

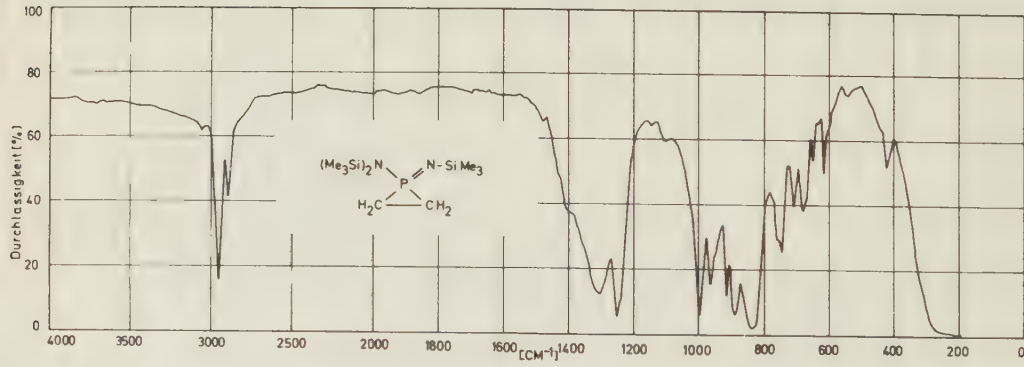


Abb.8 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N-P(=N-SiMe_3)-CH_2-CH_2$ 27

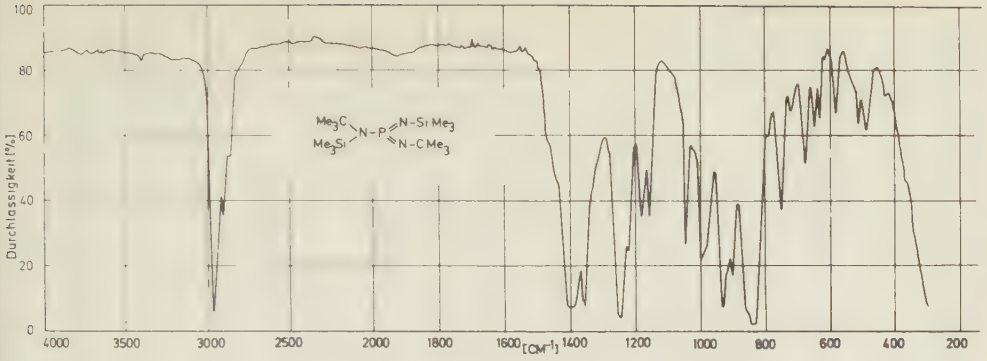


Abb.9 IR-Spektrum von $Me_3C(Me_3Si)N-P(=N-SiMe_3)(=N-CMe_3)$ 35

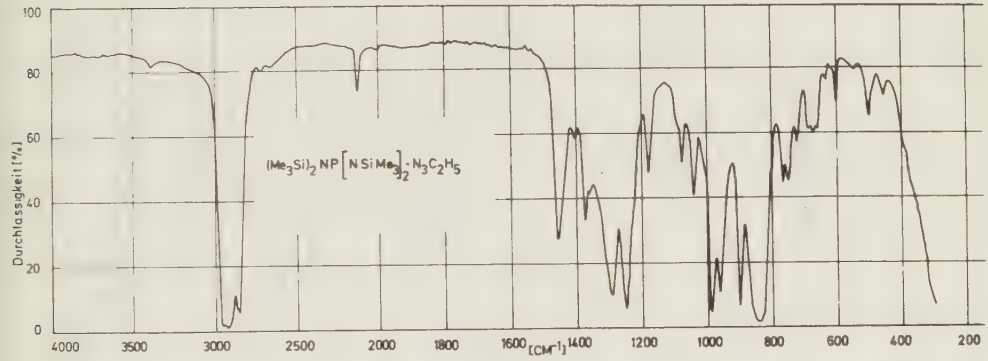


Abb.10 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2NP[NSiMe_3]_2 \cdot N_3C_2H_5$ 41

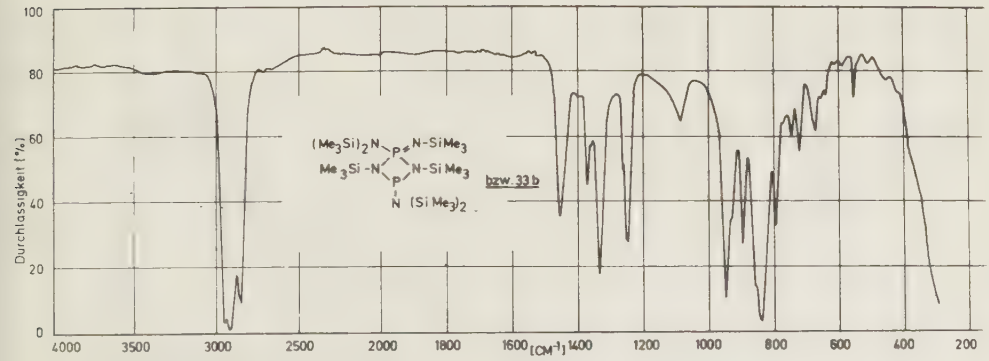


Abb.11 IR-Spektrum von $R_2N-P(=NR)N(R)P(NR_2)NR$ 33A bzw. 33B
R=$SiMe_3$

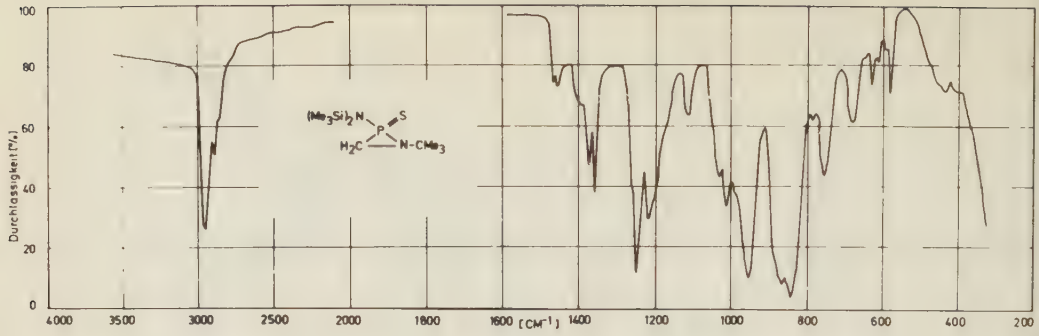


Abb.12 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N(S)P(H_2C)N\text{-}CMe_3$ 42

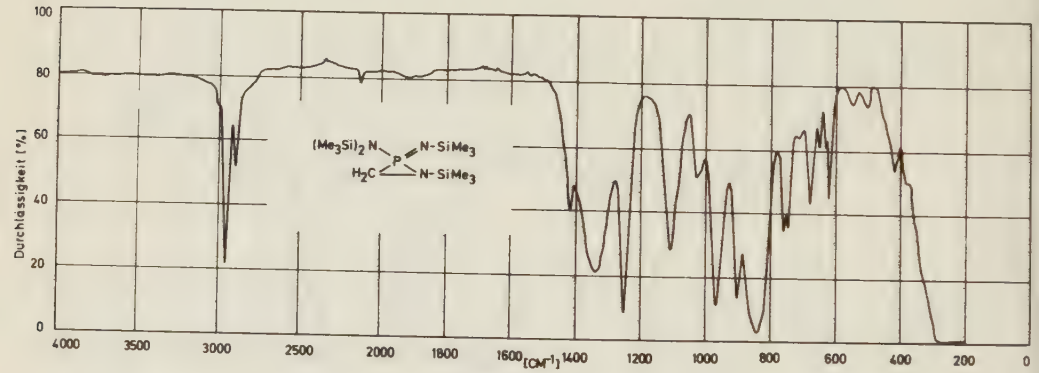


Abb.13 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N(N\text{-}SiMe_3)P(H_2C)N\text{-}SiMe_3$ 43

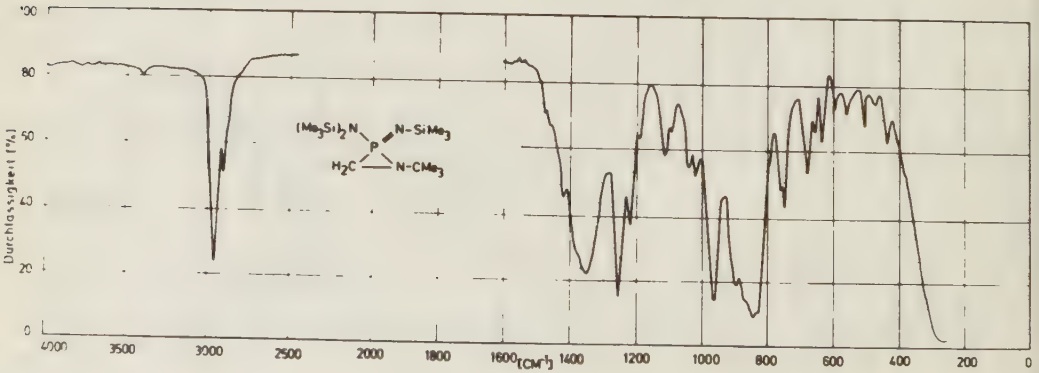
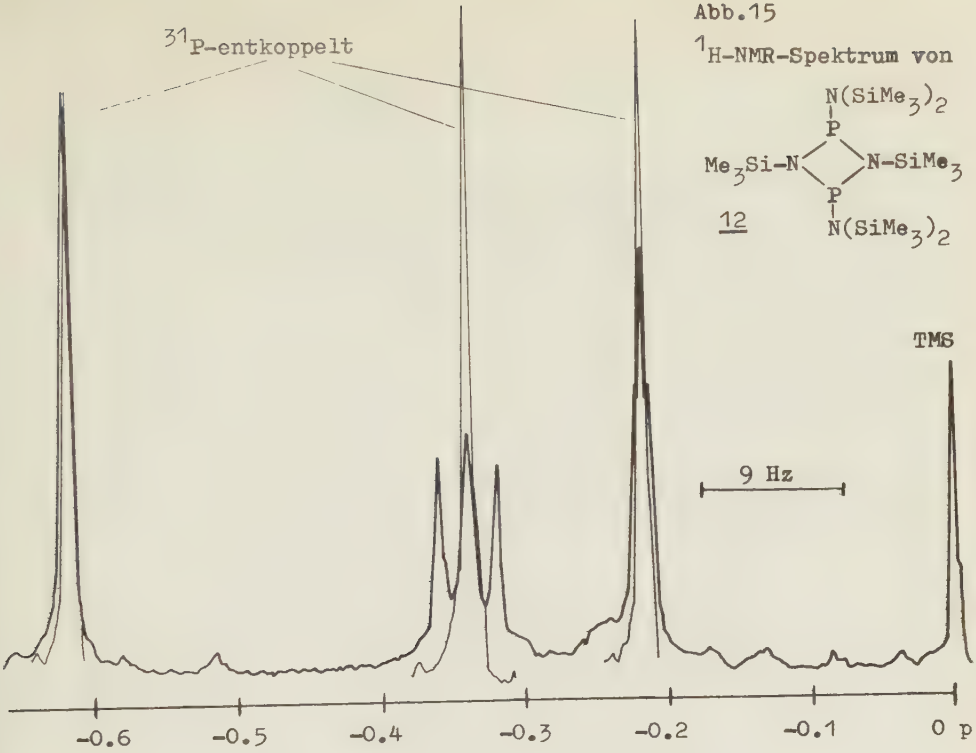


Abb.14 IR-Spektrum von $(Me_3Si)_2N(N\text{-}SiMe_3)P(H_2C)N\text{-}CMe_3$ 44

Abb.15

^{1}H-NMR-Spektrum von

12



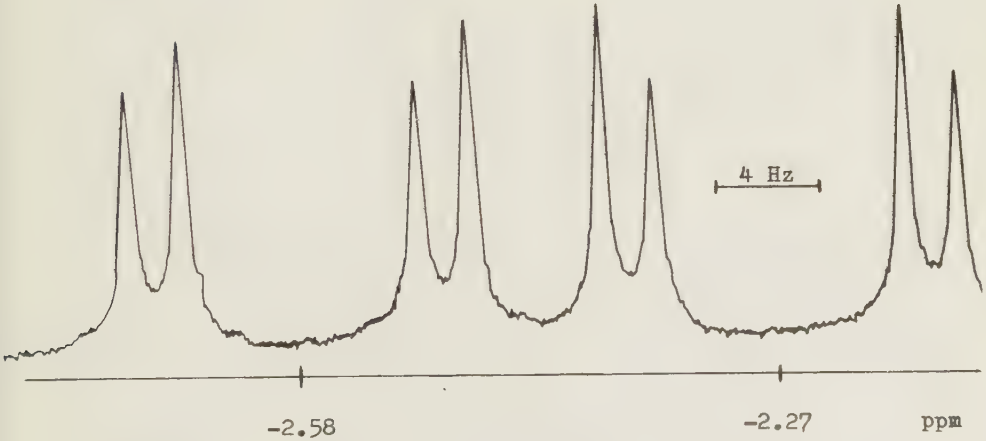
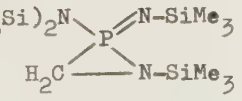


Abb.16 ^{1}H-NMR-Spektrum von CH_2-Ring



43

Lebenslauf

05.07.1948	in Göttingen als erstes Kind des Geodäten Alfred Flick, Ltd.Regierungsdirektor i.R. , und seiner Ehefrau Ilse, geborene Althaus, geboren
April 1955	Einschulung an der Hölty-Volksschule Göttingen
November 1955	Umzug nach Verden/Aller, Besuch der Pestalozzi- und der Friedrich-ludwig-Jahn-Volksschule
April 1959	Übergang zum Domgymnasium Verden
März 1964	Umzug nach Oldenburg/Oldbg., Besuch des Alten Gymnasiums Oldenburg
23.05.1967	Abitur am Alten Gymnasium Oldenburg
03.07.1967 - 30.09.1968	Wehrdienst
01.10.1968	Immatrikulation für das Fach Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen
13.12.1971	Diplom-Chemiker Vorprüfung
Januar - Dezember 1972	Anfertigung der Diplomarbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen im Arbeitskreis von Herrn Dr. E.Niecke unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O.Glemser
09.02.1973	Diplom-Chemiker Hauptprüfung
März 1973 - November 1975	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am

Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen im Arbeitskreis von Herrn Dr. E.Niecke unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O.Glemser

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
Bingel, Boldt, Brockmann, Flammersfeld, Glemser, Hilsch, Jost, Kutzelnigg, Lüttke, A.Müller, Nölting, Richtering, Roesky, Schmidt-Ott, Schöllkopf, Schwarzmann, Spiteller, H.Gg.Wagner und Ziegler.